N° d'ordre : 108

# THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Titre de Docteur - Ingénieur

Par

**Nicole SOUTY**

INGÉNIEUR - CHIMISTE E. N. S. C. B.
LICENCIÉE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

---

**1re Thèse - Essai d'interprétation quantitative des spectres de résonance magnétique nucléaire de solutions de chloroforme et de quelques amines secondaires dans des solvants inertes ou complexants**

**2e Thèse - Propositions données par la Faculté : Etude par spectroscopie infra-rouge des hauts polymères organiques**

---

Soutenues le 17 Juin 1964, devant la Commission d'Examen

---

| | | |
|---|---|---|
| M. A. PACAULT, | Professeur ..... | PRÉSIDENT |
| Mlle M.L. JOSIEN, | Professeur à la Sorbonne | EXAMINATEURS |
| MM. B. LEMANCEAU, | Professeur ..... | |
| J. LASCOMBE, | Maître de Conférences ... | |

1964

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0005

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Université
de
BORDEAUX

# FACULTE DES SCIENCES

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires :

| | | |
|---|---|---|
| MM. | DAURE ..... | Professeur à la Sorbonne |
| | KASTLER ..... | Professeur à la Sorbonne |
| | QUELET ..... | Professeur à la Sorbonne |
| | PISOT ..... | Professeur à la Sorbonne |
| Mle | JOSIEN ..... | Professeur à la Sorbonne |

Professeurs :

| | | |
|---|---|---|
| MM. | DANGEARD ..... | Botanique |
| | GENEVOIS ..... | Chimie biologique et Physiologie végétale |
| | MILLOUX ..... | Calcul infinitésimal |
| | CAU ..... | Physique expérimentale |
| | BRUS..... | Chimie |
| | AVEL ..... | Zoologie et Physiologie animale |
| | ROUSSET ..... | Physique générale |
| | ROGER ..... | Mécanique rationnelle |
| | WEILL ..... | Anatomie comparée et embryogénie |
| | DUFRESNOY ..... | Mathématiques générales |
| | LAFON ..... | Physiologie générale |
| | BOUNHIOL ..... | Biologie animale |
| | SERVANT..... | Physique |
| | CALAS ..... | Chimie organique |
| | GAY..... | Minéralogie |
| | LAMARE ..... | Géologie (remplacé par M. EMBERGER Maître de Conférences) |
| | PACAULT ..... | Chimie physique |
| | SCHOELLER ..... | Géologie |
| | DAVID..... | Biologie végétale |
| | COLMEZ ..... | Méthodes mathématiques de la physique |
| | CAMBAR ..... | Biologie animale |
| | VIGNEAUX ..... | Géologie |
| | PANOUSE ..... | Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc) |
| | ARZELIES ..... | Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc) |
| | RIBEREAU GAYON .... | Oenologie et chimie agricole |
| | RISS ..... | Mathématiques (détaché à l'Institut Français au Maroc) |
| | GUIZONNIER ..... | Physique |
| | DIEUZEIDE ..... | Biologie générale |
| | HAGET..... | Zoologie expérimentale |
| | SEMIROT ..... | Astronomie |
| | CHASTEL ..... | Physique nucléaire |

MM. HAGENMULLER ..... Chimie minérale
ALLARD ..... Chimie
CREAC'H ..... Biologie animale S.P.C.N.
LOUDETTE ..... Mécanique physique
PATY ..... Chimie
BORDES ..... Préhistoire
SECHET ..... Botanique
LAFARGUE ..... Physique - C.S.U. de Pau
BAGANAS..... Mathématiques
VALENTIN ..... Radioélectricité
ENNOUCHI ..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
EYME ..... Botanique
FRAINNET ..... Chimie organique
RUAMPS ..... Physique électronique
DESCHAMPS ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
HOARAU ..... Chimie physique
LALANDE..... Chimie appliquée
MARCHAND ..... Chimie
Mme TISON ..... Calcul des probabilités
MM. GOTTIS ..... Géologie approfondie
LEMANCEAU ..... Chimie
CLASTRE..... Cristallographie physique
BLONDEL ..... Mathématiques
SOURISSEAU..... Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
JOUSSOT DUBIEN ..... Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
MAYER ..... Physique C.S.U. de Pau
Mle FAURE MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mme PAMBRUN VINCENT..... Zoologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle LAFFITTE ..... Physique M.G.P.
MM. ROCH ..... Physique
LOCHET ..... Physique
VALADE ..... Chimie organique
VINDT ..... Biologie végétale
REGNIER..... Mathématiques
DESTRIAU ..... Chimie
PETIT ..... Physique corpusculaire
CLIN ..... Géologie

Maître de conférences honoraire - M. de PUYMALY

Maîtres de conférences :

MM. BARAUD..... Chimie biologique
BOTHOREL ..... Chimie
CARDO ..... Psychophysiologie
SIMONOFF ..... Chimie physique
CHARRU ..... Physique M.P.C.

| | | |
|---|---|---|
| MM. | EMBERGER ..... | Géologie |
| | BONASTRE ..... | Chimie - C.S.U. de Pau |
| | LASCOMBE ..... | Chimie |
| | RIMPAULT ..... | Mathématiques |
| | VINH MAU ..... | Physique théorique |
| | BARETS ..... | Biologie animale |
| | GROMB ..... | Chimie (C.S.U. de Pau) |
| | HARDY ..... | Chimie (C.S.U. de Pau) |
| | BERTHE ..... | Mathématiques (C.S.U. de Pau) |
| | DUBOIS ..... | Physique (C.S.U. de Pau) |
| | N..... ..... | Mathématiques |
| Mme | VINH MAU ..... | Physique théorique |
| M. | BOUSSEAU ..... | Physique |

Conseiller administratif - M. LLORENS

N° d'ordre : 108

# THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Titre de Docteur - Ingénieur

Par

**Nicole SOUTY**

INGÉNIEUR - CHIMISTE E. N. S. C. B.
LICENCIÉE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1re Thèse - Essai d'interprétation quantitative des spectres de résonance magnétique nucléaire de solutions de chloroforme et de quelques amines secondaires dans des solvants inertes ou complexants

2e Thèse - Propositions données par la Faculté : Etude par spectroscopie infra-rouge des hauts polymères organiques

Soutenues le 17 Juin 1964, devant la Commission d'Examen

| | | |
|---|---|---|
| M. A. PACAULT, | Professeur ..... | PRÉSIDENT |
| Mlle M.L. JOSIEN, | Professeur à la Sorbonne | EXAMINATEURS |
| MM. B. LEMANCEAU, | Professeur ..... | |
| J. LASCOMBE, | Maître de Conférences ... | |

1964

A la mémoire de mon Père

A Michel

A ma fille

A mes Parents

A mes Beaux-Parents

## AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, sous la direction de Monsieur le Professeur PACAULT.
Nous lui devons d'avoir entrepris ce travail et nous sommes heureuse de lui exprimer notre respectueux attachement.

Monsieur le Professeur LEMANCEAU dirigea cette étude et ne cessa de nous faire bénéficier de son aide et de ses conseils précieux. Qu'il nous soit permis de lui témoigner notre profonde gratitude.

Nous adressons nos remerciements très respectueux à Mademoiselle JOSIEN, Professeur à la Sorbonne et à Monsieur LASCOMBE, Maître de Conférences, qui ont bien voulu participer au jury de cette thèse.

Nous exprimons enfin notre amicale reconnaissance à nos camarades, plus particulièrement à Mademoiselle LASSERRE et à Monsieur LE TAILLANDIER de GABORY, et au personnel du laboratoire pour leur précieuse collaboration.

# ESSAI D'INTERPRETATION QUANTITATIVE DES SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE SOLUTIONS DE CHLOROFORME ET DE QUELQUES AMINES SECONDAIRES DANS DES SOLVANTS INERTES OU COMPLEXANTS

# SOMMAIRE

INTRODUCTION

I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1°/ Purification des produits
2°/ Relevé des spectres de résonance
3°/ Courbes

II - EXPLOITATION DES COURBES

Détermination des constantes d'équilibre et des perturbations

III - ETUDE DES SOLUTIONS DE CHLOROFORME

A / Dilution du chloroforme dans des solvants inertes

1°/ Etude en référence interne
2°/ Etude en référence externe

B / Complexation du chloroforme en mélange binaire

1°/ Cas du mélange acétone-chloroforme :
a/ Etude en référence interne
b/ Etude en référence externe
2°/ Cas du mélange éther éthylique-chloroforme :
a/ Etude en référence interne
b/ Etude en fréférence externe
3°/ Autres cas de complexation
4°/ Conclusion

IV - ETUDE DE QUELQUES AMINES

A / Mise en évidence de l'autoassociation des amines

B / Complexation de la pipéridine

1°/ Exploitation des courbes expérimentales
2°/ Conclusion

C / Cas des mélanges amine-tétrachlorure de carbone et amine-chloroforme

1°/ Réaction chimique : produit de la réaction
2°/ Courbes RMN des mélanges

V - CONCLUSION.

° ° °

# INTRODUCTION

°.°

Le but de ce travail a été d'étudier les manifestations en résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) d'associations de composés organiques par liaison hydrogène faible. On sait,(1) à (5), que la raie d'absorption de résonance nucléaire du proton engagé dans une liaison hydrogène est déplacée vers les champs faibles par rapport à celle du proton non perturbé. Comme les durées de vie du proton dans les états "libres" et "associés" sont courtes par rapport à la période du champ excitant la résonance, on n'observe qu'une seule raie de résonance située en position moyenne pondérée des raies correspondant aux protons dans les divers états. La variation du déplacement chimique de la raie de protons capables de liaisons hydrogène fortes (protons hydroxyliques d'alcools, d'acides, de phénols....) a fait l'objet de recherches quantitatives conduisant, moyennant quelques hypothèses, à la détermination de constantes d'équilibre d'association ou de complexation (6) à (10), des enthalpies correspondantes (11) (12) (13) et de la perturbation de la constante d'écran de protons engagés dans de telles liaisons (6) (7) (8).

Des observations qualitatives sur la complexation du chloroforme avec des solvants basiques et l'autoassociation ou la complexation d'amines aliphatiques ont déjà été publiées. Le chloroforme semblait a priori une molécule uniquement acide au sens de Lewis et capable de complexation avec des composés basiques. Certains auteurs (14) à(21) cependant suggèrent la possibilité d'une autoassociation impliquant un caractère acide-base de cette molécule; d'autres (20) donnent une valeur numérique à la constante d'autoassociation. Il nous a semblé intéressant de compléter ces recherches par l'étude du déplacement chimique du chloroforme en solvant inerte, mesuré par rapport à une référence externe. Nous avons, en outre, étudié l'autoassociation des amines aliphatiques en solvant inerte et leur complexation avec des solvants basiques. On pouvait espérer en effet que l'autoassociation se limite au stade dimère et que le

système d'équations traduisant les équilibres d'autoassociation et de complexation simultanées en solvant complexant serait soluble.

# I
# TECHNIQUE EXPERIMENTALE

°
° °

## 1°/ Purification des produits.

Les produits utilisés sont de provenance Prolabo ou Eastman Kodak. Ils doivent être parfaitement desséchés car les molécules d'eau peuvent se complexer avec le chloroforme ou l'amine ou bien éventuellement avec le solvant complexant, ce qui entraîne une perturbation des divers équilibres. De plus, le phénomène d'échange du proton de l'eau et de l'amine entraîne une variation du déplacement de la raie NH des amines introduisant une erreur non négligeable. C'est pourquoi nous avons desséché le chloroforme et les divers solvants sur tamis moléculaires "Linde" et distillé les amines sur hydrure de calcium qui semble être un des meilleurs déshydratants.

## 2°/ Relevé des spectres de résonance (Fig. 1 et 1 bis)

Une partie de ce travail a été réalisée à l'aide du spectrographe Trüb Taüber (25 $MH_Z$-6000 gauss). Dans le cas des amines, les déplacements chimiques du proton lié à l'azote ont été mesurés par la technique des bandes latérales.

Les déplacements du proton du chloroforme ont été mesurés à l'aide du spectrographe Trüb Taüber muni du système de

superstabilisation* et à l'aide du Varian A 60.

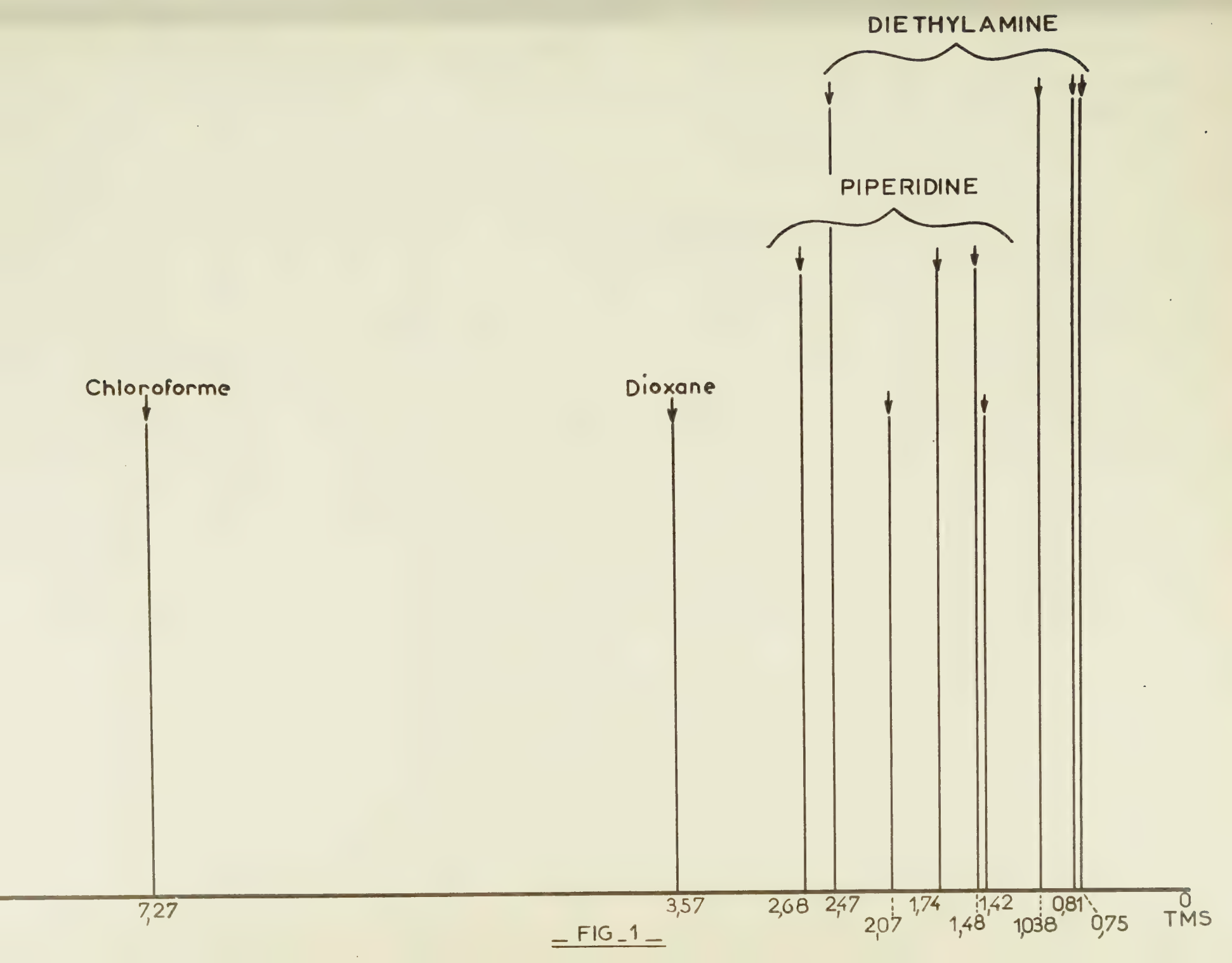
3°/ Courbes

Nous traçons les courbes représentant le déplacement chimique du proton du soluté étudié en fonction de la fraction molaire du soluté.

Les déplacements chimiques sont exprimés en p.p.m par rapport au tétraméthylsilane (T.M.S.); la précision étant de 0,02 p.p.m avec l'appareil Trüb Taüber et de 0,002 p.p.m avec le Varian A 60.

* Le champ est stabilisé sur une des raies d'absorption présentées par l'échantillon : celle-ci, choisie comme référence, doit répondre à plusieurs conditions :
- être fine,
- être assez intense par rapport aux autres raies voisines,
- être distante d'au moins 0,8 p.p.m de la raie d'intensité égale ou supérieure la plus proche.

L'appareil fournit directement le déplacement chimique en p.p.m par rapport à la raie de référence.


DIETHYLAMINE
PIPERIDINE
Chloroforme
Dioxane
7,27
3,57
2,68
2,47
2,07
1,74
1,48
1,42
1,038
0,81
0,75
0
TMS

_ FIG_1 _

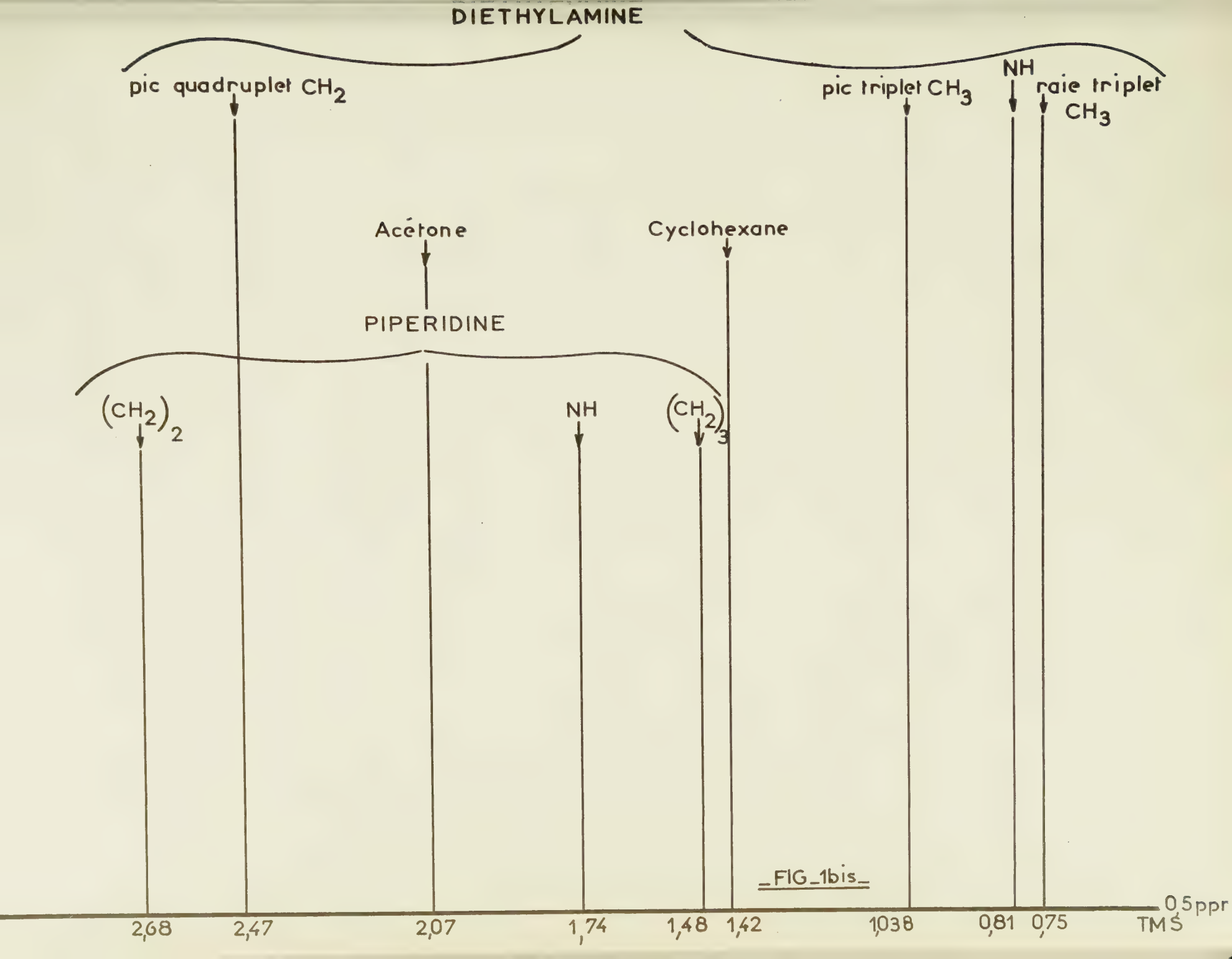

DIETHYLAMINE
pic quadruplet $CH_2$
pic triplet $CH_3$
NH
raie triplet $CH_3$
Acétone
Cyclohexane
PIPERIDINE
$(CH_2)_2$
NH
$(CH_2)_3$
0,5ppr
2,68
2,47
2,07
1,74
1,48
1,42
1,038
0,81
0,75
TMS

_FIG_1bis_

## II

## EXPLOITATION DES COURBES
## DETERMINATION DES CONSTANTES ET DES PERTURBATIONS

° ° °

Les courbes de déplacement chimique sont exploitées, compte tenu des hypothèses et approximations suivantes :

- les solutions sont des solutions idéales associées,
- le proton étudié ne subit pas d'autre perturbation que celle qui conduit à la liaison hydrogène,
- le proton en bout de chaîne, résonne à la même fréquence que le proton perturbé.

### 1°/ Association monomère-dimère ouvert.

Le déplacement chimique du proton par rapport au proton non perturbé s'exprime (6) (8) selon la formule

$$\delta = \frac{4\,x_{oa}K_A + 1 - \sqrt{4\,x_{oa}K_A(2-x_{oa}) + 1}}{2\,x_{oa}(4\,K_A+1)}\,\delta_A \qquad \text{(dimère ouvert)} \quad \boxed{1}$$

Le rapport des déplacements chimiques mesurés correspondant à deux fractions molaires différentes :

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{x_{02}}{x_{01}} \cdot \frac{4\,x_{01}K_A + 1 - \sqrt{4\,x_{02}(2-x_{02})K_A + 1}}{4\,x_{02}K_A + 1 - \sqrt{4\,x_{02}(2-x_{02})K_A + 1}} \qquad \boxed{2}$$

permet de calculer $K_A$ par approximations successives.

2°/ Association en chaine dans l'hypothèse de Mecke (22)

Toutes les constantes sont égales et le déplacement chimique est donné par la formule

$$\delta = \frac{2\,x_{oa}K_A + 1 - \sqrt{4\,x_{oa}K_A(1-x_{oa}) + 1}}{2\,x_{oa}(K_A + 1)}\,\delta_A \qquad [3]$$

Si nous remplaçons $\delta_A$ par $\frac{K_A+1}{K_A}\cdot\delta_{(1)}$ nous obtenons :

$$K_A = \frac{\delta_{(1)}\left[\delta - x_{oa}\,\delta_{(1)}\right]}{x_{oa}\left[\delta_{(1)} - \delta\right]^2} \qquad [4]$$

$$\delta_A = \frac{\delta_{(1)}\left[\delta_{(1)} + x_{oa}\,(\delta - 2\,\delta_{(1)})\right]}{\delta - x_{oa}\,\delta_{(1)}} \qquad [5]$$

3°/ Complexation

Nous transformons l'expression générale du déplacement chimique

$$\delta = \frac{K_B+1 - \sqrt{(K_B+1)^2 - 4\,x_{oa}K_B(K_B+1)\,(1-x_{oa})}}{2\,x_{oa}(K_B + 1)}\,\delta_B \qquad [6]$$

ce qui conduit à :

$$\delta = \delta_B\ \frac{1}{2\,x_{oa}}\left[1 - \sqrt{1 - 4\,x_{oa}(1-x_{oa})\frac{\delta_o}{\delta_B}}\right]$$

$$\delta_B = \frac{x_{oa}\,\delta^2}{\delta - \delta_o(1-x_{oa})} \qquad [7]$$

$$K_B = \frac{\delta_o\left[\delta - \delta_o\,(1-x_{oa})\right]}{(\delta - \delta_o)\left[x_{oa}\delta - \delta_o(1-x_{oa})\right]} \qquad [8]$$

# III
# ETUDE DES SOLUTIONS DE CHLOROFORME

°
° °

## A/ Dilution du chloroforme dans des solvants inertes *

### 1°/ Etude en référence interne.

Les solvants utilisés sont le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane; la référence est le cyclohexane.

- La dilution du chloroforme dans le tétrachlorure de carbone, dans l'intervalle de fractions molaires 1 à 0, entraîne un déplacement de la raie du proton au plus égal à + 0,04 p.p.m **.

La courbe représentant le déplacement chimique en fonction de la fraction molaire est pratiquement une droite (Fig. 2). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les interactions chloroforme-chloroforme sont remplacées par les interactions chloroforme-tétrachlorure de carbone qui modifient peu l'environnement électronique du proton (7).

- Dans le même intervalle de fractions molaires, la dilution du chloroforme dans le cyclohexane conduit à un déplacement de la raie H du chloroforme de + 0,19 p.p.m (Fig. 2).

La variation de ce déplacement par rapport au proton du chloroforme pur en fonction de la fraction molaire peut se mettre sous la forme :

* Les déplacements ont été mesurés à l'aide de l'appareil Trüb Taüber ($25MH_z$)
** Le signe + indique un déplacement de la raie vers les champs croissants.

$\delta = 0,19(1-x_{oa})$ étant donné la précision des mesures.

Peut-on conclure à l'existence d'une association par liaison hydrogène ?

Par spectroscopie Raman, Nikuradse et Ulbrich (14) (15) ont observé une élévation de la fréquence $\nu$ (CH) du chloroforme en solution dans des dérivés nitrés de composés aromatiques par rapport à la fréquence $\nu$ (CH) du chloroforme pur; ils ont conclu que la dilution provoque une rupture des liaisons hydrogène entre les molécules de chloroforme, qui seraient associées dans le liquide pur. En revanche M. T. Forel (23), par spectroscopie infra rouge, a montré que la fréquence $\nu$ (CH) du chloroforme dans le liquide pur est voisine de celle observée dans les solvants inertes. De plus, Devaure (24) a rendu compte de l'influence complexe des dérivés nitrés.

Liddel et Becker (25), puis Becker (26) ont observé que l'intensité de la bande $\nu$ (CH) du chloroforme en solution dans un solvant inerte était plus faible que celle de la bande du chloroforme pur.

On remarque cependant que la différence d'intensité est très faible si on la compare à celle mesurée dans les solvants accepteurs de protons (23).

Les constantes de complexation étant faibles dans tous les cas, s'il existe une autoassociation, la constante ne peut être que très petite.

Becker pense d'ailleurs qu'on ne peut pas distinguer expérimentalement des interactions de nature dipolaire, d'une liaison hydrogène.

En résonance magnétique nucléaire plusieurs auteurs (17) à (21) ont attribué le déplacement du proton du chloroforme en fonction de la concentration dans un solvant inerte (tétrachlorure de carbone et cyclohexane) à une faible autoassociation du chloroforme.

Reeves et Schneider (17) ont trouvé d'une part un déplacement de + 0,275 p.p.m de la raie du proton du chloroforme par dilution dans le cyclohexane (étude en référence externe et correction de $2\frac{\pi}{3}\Delta\chi_v$ à l'aide des susceptibilités relevées dans les tables) et d'autre part un déplacement de 0,125 p.p.m de la raie du proton du chloroforme pour une variation de température de -52°C à + 50°C (en référence externe par rapport au cyclopentane).

Charles F. Jumper et ses collaborateurs (20) en R M N ont cru pouvoir calculer une constante d'équilibre d'autoassociation du chloroforme. Ils exploitent la courbe de dilution du chloroforme dans le cyclohexane (en référence interne) en envisageant une association monomère-dimère; ils trouvent ainsi une constante $K_A = 0,16 \pm 0,006$ (les concentrations étant exprimées en fractions molaires) et la perturbation $\delta_A = -1,55 \pm 0,5$.

Les déplacements mesurés en fonction de la molarité sont obtenus par la méthode des bandes latérales avec un spectrographe à 40MHz, la précision étant de 0,002 p.p.m.

Le tableau I permet de comparer les valeurs expérimentales de Jumper (20) aux nôtres. Nous constatons que les deux séries de mesures sont en bon accord.

Nous avons calculé les déplacements chimiques qu'on pourrait attendre en portant les valeurs $K_A = 0,16$ et $\delta_A = -1,55$ dans la formule [1] ; les résultats sont rassemblés dans le tableau I. Il apparait qu'aux fortes fractions molaires (entre 1 et 0,9) les déplacements calculés diffèrent de 0,02 p.p.m des déplacements mesurés : cet écart est très supérieur à la précision de 0,002 p.p.m annoncée par Jumper (Fig. 3).

Si nous exploitons notre courbe expérimentale (la précision sur les mesures étant de 0,02 p.p.m) en envisageant une autoassociation monomère-dimère et en utilisant la formule [1] nous trouvons des valeurs de $K_A$ comprises entre 0,01 et 0,16 et des valeurs de $\delta_A$ entre -19,2 et -1,55.

Le Tableau I donne les valeurs des déplacements calculées à partir de $K_A = 0,16$ et $K_A = 0,01$.

De même, si nous envisageons une autoassociation selon l'hypothèse de Mecke, nous obtenons des valeurs comprises entre $K_A = 0,065$ et $K_A = 1$ $\delta_A = -3,11$ et $\delta_A = -0,38$.

Par conséquent, compte tenu des hypothèses, toute valeur de $K_A$ et $\delta_A$ de ce large domaine d'incertitude satisfait à la courbe de déplacement chimique mesuré avec une précision de 0,02 p.p.m.

Aucun couple de valeurs de $K_A$ et de $\delta_A$ ne satisfait à une courbe construite avec une précision de 0,002 p.p.m.

| Molarité en $CHCl_3$ * | $x_{oa}$ | $-\delta_{exp.}$ (Jumper) | $-\delta_{exp.}$ (ce travail) | $-\delta_{calculé}$ ** $K_A = 0,16$ | $-\delta_{calculé}$ *** (Jumper) | $-\delta_{calculé}$ **** (ce travail) | $-\delta_{calculé}$ ** $K_A = 0,01$ | $-\delta_{calculé}$ *** (Jumper) | $-\delta_{calculé}$ **** (ce travail) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12,6 | 1 | 5,831 | 5,84 | 0,169 | 5,814 | 5,82 | 0,192 | 5,836 | 5,842 |
| | 0,965 | | 5,84 | 0,162 | | 5,812 | | | |
| 11,28 | 0,923 | 5,822 | | 0,159 | 5,803 | | | | |
| 10 | 0,841 | 5,809 | | 0,148 | 5,792 | | | | |
| | 0,8 | | | 0,142 | 5,786 | 5,792 | 0,154 | 5,798 | 5,804 |
| | 0,797 | | 5,82 | | | | | | |
| 7,56 | 0,672 | 5,779 | | 0,124 | 5,768 | | | | |
| | 0,6 | | | 0,113 | 5,757 | 5,763 | 0,117 | 5,761 | 5,767 |
| | 0,5 | | 5,73 | | | | | | |
| 5,16 | 0,485 | 5,746 | | 0,9535 | 5,739 | | | | |
| | 0,4 | | | 0,0812 | 5,725 | 5,731 | 0,0785 | 5,722 | 5,728 |
| 3,84 | 0,37 | 5,721 | | 0,0760 | 5,720 | | | | |
| | 0,299 | | 5,7 | | | | | | |
| 2,52 | 0,25 | 5,7 | | | | | | | |
| | 0,2 | | | 0,045 | 5,689 | 5,695 | 0,0395 | 5,683 | 5,689 |
| 1,2 | 0,125 | 5,678 | 5,67 | 0,0287 | 5,672 | | | | |
| | 0,101 | | | | | | | | |
| | 0,1 | | | 0,0236 | 5,667 | 5,673 | 0,019 | 5,663 | 5,669 |
| 0,48 | 0,0501 | 5,659 | | 0,0123 | 5,656 | | | | |
| | 0,05 | | | 0,0122 | 5,656 | 5,662 | 0,0114 | 5,655 | 5,661 |
| | 0,049 | | 5,675 | | | | | | |
| 0 | 0 | 5,644 | 5,65 | | | | | | |

TABLEAU I

* Les molarités ont été converties en fractions molaires en négligeant le faible écart à l'addivité des volumes molaires. Lapeyre (32) a montré que dans le mélange chloroforme-cyclohexane l'écart entre les valeurs des $\chi_v$ obtenues expérimentalement et les valeurs données par la loi d'addivité appliquée aux susceptibilités volumiques reste faible ($\frac{5}{1000}$ au maximum).

** Déplacement calculé par rapport au proton du chloroforme libre.

*** Déplacement calculé par rapport au cyclohexane en prenant -5,644 comme déplacement du proton du chloroforme libre.

**** Déplacement calculé par rapport au cyclohexane en prenant -5,655 comme déplacement du proton du chloroforme libre.

Dans une publication plus récente, Jumper et ses collaborateurs (21) ont corrigé les valeurs expérimentales des déplacements en utilisant une méthode semi-empirique de Glick et collaborateurs (26) (27) selon laquelle le déplacement dû aux interactions non spécifiques est fonction de la susceptibilité du milieu et du volume moléculaire de la molécule considérée.

Ils ont alors trouvé pour l'autoassociation du chloroforme une constante $K_A = 0,13 \pm 0,03$ ($\delta_A = -1,8 \pm 0,3$).

Mais il nous semble que la correction de Glick ne puisse s'appliquer qu' à la solution infiniment diluée.

A notre avis, l'étude en référence interne de la solution du chloroforme dans le cyclohexane ne donne pas la possibilité de conclure à l'existence d'une autoassociation par liaison hydrogène.

2°/ Etude en référence externe.

La solution étudiée est introduite dans un tube de faible diamètre (2 mm) fermé par un bouchon en téflon et placé dans un cylindre contenant la substance de référence : l'eau.

La substance étudiée et la substance de référence se trouvent alors dans des milieux de susceptibilités différentes et le déplacement chimique observé doit être corrigé de l'effet des différences de susceptibilités.

Le déplacement réel (6) (28) à (32) est égal à

$$\delta \text{ réel} = \delta \text{ observé} + \frac{2\pi}{3} (\chi_v \text{ référence} - \chi_v \text{ solution}).$$

Les susceptibilités des corps purs et des solutions ont été mesurées au laboratoire à l'aide d'une balance de Gouy-Pascal (6) (31) (32) avec une précision absolue de $0,002.10^{-6}$ (voir tableau).

Ces mesures sont relatives à l'eau pour laquelle la susceptibilité volumique à 25° est : $\chi_v = 0,718.10^{-6}$.

| Substance | $-\chi_v.10^6$ à 25°C |
|---|---|
| Chloroforme ..... | 0,734 |
| Tétrachlorure de carbone.. | 0,690 |
| Cyclohexane ..... | 0,610 |
| Acétone ..... | 0,460 |
| Ether éthylique ..... | 0,528 |
| Eau ..... | 0,718 |

Nous avons mesuré le déplacement de la raie du proton du chloroforme dans les mélanges :

chloroforme - tétrachlorure de carbone et chloroforme - cyclohexane; dans ce dernier cas, nous avons également mesuré le déplacement de la raie du cyclohexane et nous avons tracé dans ces différents cas, les courbes du déplacement réel en fonction de la fraction molaire en chloroforme.

- Solution : tétrachlorure de carbone - chloroforme (Fig. 4)

La courbe représentant le déplacement réel du proton du chloroforme en fonction de la fraction molaire en chloroforme est pratiquement une droite parallèle à l'axe des abscisses.

Ce résultat est en accord avec celui de Bothner By et Glick (29).

Par conséquent, les interactions du proton du chloroforme avec le milieu, sont très vraisemblablement les mêmes lorsque l'entourage d'une molécule est constitué de molécules de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone.

- Solution : cyclohexane - chloroforme (Fig. 5)

Le déplacement réel du proton du chloroforme infiniment dilué dans le cyclohexane par rapport au proton du chloroforme pur est de + 0,20 p.p.m. Celui des protons du cyclohexane infiniment dilué dans le chloroforme par rapport aux protons du cyclohexane pur est de - 0,06 p.p.m.

Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux de E.D. Becker (33):

0,047 p.p.m pour le cyclohexane et 0,227 p.p.m pour le chloroforme. (Cet auteur a utilisé les valeurs des susceptibilités relevées dans les tables.)

Nous voyons que la constante d'écran du proton du chloroforme est sensiblement modifiée selon que celui-ci est entouré de molécules de chloroforme ou de molécules de cyclohexane; au contraire les protons du cyclohexane sont assez peu sensibles à la différence d'environnement : mais cet effet n'est cependant pas négligeable.

Nous remarquons que la courbe rendant compte du déplacement chimique du proton du chloroforme en fonction de la fraction molaire, présente une concavité orientée vers les champs décroissants. Nous retrouvons d'ailleurs cette même forme dans les cas du déplacement de la raie du cyclohexane (dans le chloroforme) et de celui de la raie de l'acétone (dans le chloroforme)

De telles courbes ne peuvent pas être interprêtées avec la seule hypothèse d'une autoassociation par liaison hydrogène.

Il faut en conclure que la variation du déplacement chimique du proton du chloroforme en solution dans le cyclohexane est due à des interactions de type dipolaire et de type forces de dispersion.

## B/ Complexation du chloroforme en mélange binaire

### 1°/ Cas du mélange acétone-chloroforme.

#### a/ Etude en référence interne

Déplacement du proton du chloroforme par rapport à la raie $(CH_3)_2$ de l'acétone

Nos valeurs sont en bon accord avec celles données par Pimentel (34) (Fig. 6).

Si nous paramétrons la courbe : $\delta_{CHCl_3} = f(x_{oa})$ à l'aide des formules [7] et [8] (complexation seule) nous obtenons les valeurs moyennes : $K_B = 1,07$ $\delta_B = -1,61$.

Ces valeurs, portées dans la relation générale de complexation [6], permettent de tracer une courbe théorique; l'accord entre courbe expérimentale et courbe théorique est bon pour des fractions molaires comprises entre 0 et 0,3 (Fig. 6). Mais il faut remarquer que les valeurs expérimentales des déplacements sont relatives à celles de la raie de l'acétone. Nous avons voulu comparer ces résultats à ceux qu'on obtient en choisissant le cyclohexane pour référence interne.

Déplacement du proton du chloroforme par rapport au cyclohexane

Ces mesures ont été effectuées sur l'appareil Varian A 60. Nous avons suivi le déplacement du proton du chloroforme pour trois températures différentes : 2°C, 25°C et 49°C (Fig. 7).

Les déplacements chimiques du proton du chloroforme infiniment dilué dans le solvant complexant par rapport au déplacement du proton du chloroforme pur sont :

à 2°C : - 0,78 p.p.m
à 25°C : - 0,75 p.p.m
à 49°C : - 0,701 p.p.m

Nous avons calculé $K_B$ et $\delta_B$ à ces différentes températures; à l'aide des relations [7] et [8] dans le domaine de concentration 0 - 0,5 de façon à pouvoir négliger la concentration du cyclohexane devant celle de l'acétone.

Le tableau II contient toutes ces valeurs. (page 17).

La moyenne de ces valeurs donne une constante et une perturbation à partir desquelles nous pouvons tracer une courbe théorique d'après la relation* établie pour un mélange ternaire (6) (35) :

* Si $x_{os}$ est la fraction molaire en solvant inerte, le déplacement chimique du proton lors d'une complexation s'exprime par :

$$\delta = \frac{1+K_B(1-x_{os}) - \sqrt{1+K_B(1-x_{os})^2 - 4K_B(K_B+1)x_{oa}(1-x_{oa}-x_{os})}}{2x_{oa}(K_B+1)}\,\delta_B$$

| | = 275° K | | | T = 298° K | | | T = 322° K | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X_{oa}$ | $-\delta_{exp}$ | $-\delta_B$ | $K_B$ | $-\delta$ | $-\delta_B$ | $K_B$ | $-\delta_{exp}$ | $-\delta_B$ | $K_B$ |
| 0,987 | 0,01 | | | 0,005 | | | 0,013 | | |
| 0,97 | 0,021 | | | 0,026 | | | 0,013 | | |
| 0,876 | 0,111 | | | 0,115 | | | 0,105 | | |
| 0,587 | 0,423 | | | 0,416 | 0,956 | 3,639 | 0,38 | 0,936 | 2,973 |
| 0,396 | 0,588 | 1,171 * | 1,989 * | 0,546 | 1,269 * | 1,444 * | 0,53 | 1,043 | 2,046 |
| 0,32 | 0,645 | 1,161 * | 2,043 * | 0,615 | 1,152 * | 1,862 * | 0,563 | 1,175 * | 1,478 * |
| 0,274 | 0,67 | 1,185 * | 1,921 * | 0,640 | 1,175 * | 1,764 * | 0,591 | 1,166 * | 1,507 * |
| 0,22 | 0,695 | 1,227 * | 1,744 * | 0,665 | 1,216 * | 1,609 * | 0,613 | 1,248 * | 1,280 * |
| 0,095 | 0,753 | 1,143 * | 2,144 * | 0,723 | 1,122 * | 2,014 * | 0,68 | 0,963 | 2,671 |
| 0,05 | 0,77 | 1,015 | 3,219 | 0,738 | 1,067 | 2,359 | 0,693 | 0,887 | 3,754 |
| 0,019 | 0,776 | 1,057 | 2,811 | 0,738 | 4,599 | 0,194 | 0,701 | 0,701 | infinie |
| 0 | 0,78 | | | 0,75 | | | 0,701 | | |

TABLEAU II

* Valeurs choisies pour faire la moyenne.

Valeurs de $K_B$ et $\delta_B$

| T°C | $K_B$ | $-\delta_B \cdot 10^6$ |
|---|---|---|
| 2° | 1,96 | 1,18 |
| 25° | 1,74 | 1,19 |
| 49° | 1,42 | 1,196 |

La variation thermique de $K_B$ permet de dcalculer un ordre de grandeur de l'enthalpie de complexation $\Delta H = -1,2$ K cal.

Le tableau III donne les valeurs calculées du déplacement chimique à 25°C en tenant compte de $x_{os}$. (Nous avons calculé, pour chaque fraction molaire en chloroforme, la fraction molaire de cyclohexane correspondante)

| $x_{oa}$ | $x_{os}$ |
|---|---|
| 0,019 | 0,01426 |
| 0,05 | 0,01659 |
| 0,0958 | 0,0177 |
| 0,22 | 0,01366 |
| 0,274 | 0,01272 |
| 0,32 | 0,02014 |
| 0,396 | 0,01816 |
| 0,587 | 0,01355 |
| 0,772 | 0,01783 |
| 0,876 | 0,01798 |
| 0,97 | 0,01195 |
| 0,987 | 0,007771 |

| $x_{oa}$ | $-\delta_{exp.}$ | $-\delta_{calculé}$ | $\Delta\delta=\delta_{exp}-\delta_{cal}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,75 | 0,7517 | + 0,0017 |
| 0,019 | 0,738 | 0,7532 | + 0,0152 |
| 0,05 | 0,738 | 0,7352 | - 0,0028 |
| 0,0958 | 0,723 | 0,7197 | - 0,0033 |
| 0,22 | 0,665 | 0,672 | + 0,007 |
| 0,274 | 0,640 | 0,6378 | - 0,0022 |
| 0,32 | 0,615 | 0,607 | - 0,008 |
| 0,396 | 0,546 | 0,5495 | + 0,0035 |
| 0,587 | 0,416 | 0,374 | - 0,042 |
| 0,876 | 0,115 | 0,0866 | - 0,0284 |
| 0,97 | 0,026 | 0,0139 | - 0,0121 |
| 0,987 | 0,005 | 0,0039 | - 0,0011 |

TABLEAU III

Nous avons également déterminé $K_B$ directement à l'aide de la formule de déplacement chimique dans les mélanges ternaires pour tenir compte de la présence du cyclohexane en référence interne. Les valeurs de $K_B$ et par conséquent de $\delta_B$ sont sensiblement les mêmes que celles que nous avons calculées dans l'approche précédente dans l'intervalle de fraction molaire 0 - 0,5.

Cependant, aux fractions molaires supérieures, l'accord entre courbe expérimentale et courbe reconstruite n'est pas satisfaisant.

Il est donc justifié de négliger la concentration en cyclohexane dans le domaine de fractions molaires 0 - 0,5. L'écart entre calcul et expérimentation aux fortes fractions molaires doit être imputé à d'autres causes.

De plus, nous avons constaté expérimentalement la présence d'un point d'inflexion sur la courbe de complexation. Un calcul à partir de

l'expression de $K_B^*$ a permis de relier à la constante, la fraction molaire pour laquelle apparaît le point d'inflexion

$$(x_{oa})\ \text{inflexion} = \frac{-3\ v + 1 + \sqrt{9(v-1)^2 + 4\ v}}{-5\ v + 1 + \sqrt{9(v-1)^2 + 4\ v}}$$

Si : $$v = \frac{\text{nombre de moles de complexe}}{x_{oa}}$$

en posant $$K = \frac{K_B}{K_B+1}$$

$$K = \frac{-3v(v-1) + v\sqrt{9(v-1)^2 + 4v}}{2}$$

Lorsque K croît, donc $K_B$ , (v) inflexion augmente et $(x_{oa})$ inflexion tend vers zéro.

En résumé, plus la constante de complexation est forte, plus la fraction molaire pour laquelle il y a un point d'inflexion est faible (Fig. 8).

Nour remarquons aussi que plus la constante est grande, plus la courbure de la courbe est accentuée.

Il paraît donc valable pour déterminer $K_B$ de considérer la partie de la courbe située dans la région de plus grande courbure qui, de plus, est un domaine pour lequel les erreurs expérimentales sont moindres et où les interactions chloroforme-chloroforme sont très faibles.

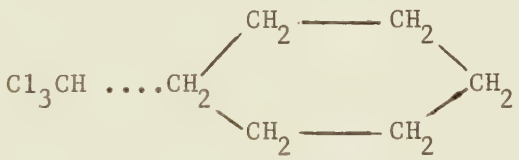
* $$K_B = \frac{v\,(1-x_{oa}v)}{(1-v)\left[1-x_{ao}(1+v)\right]}$$

b/ Etude en référence externe

La courbe du déplacement chimique réel rendant compte des interactions subies par le chloroforme (à 298°K) (Fig. 9) peut être exploitée dans l'hypothèse d'une complexation seule en utilisant la méthode précédemment employée (Tableau IV).

Nous trouvons les valeurs moyennes : $K_B = 1,8$ $\delta_B = -0,92$ ; les déplacements calculés sont en assez bon accord avec la courbe expérimentale (l'écart maximal ne dépasse pas 0,025 p.p.m) - voir Tableau V.

Cependant, ce calcul ne tient pas compte des perturbations autres que celles conduisant à la liaison hydrogène. En prenant comme origine des déplacements chimiques le déplacement du chloroforme infiniment dilué dans le cyclohexane et en supposant que les interactions $CCl_3H$ - $CH_3COCH_3$ à l'exclusion de la liaison hydrogène dans l'acétone sont peu différentes des interactions



nous pouvons corriger la courbe expérimentale en lui retranchant la courbe représentant, en référence externe, le déplacement du proton du chloroforme en solution dans le cyclohexane.

Nous obtenons une nouvelle courbe (Fig. 10) conduisant à $K_B = 2,28$ $\delta_B = 1,15$ soit $\delta_B = -0,95$ par rapport au déplacement du proton du chloroforme pur. L'accord entre courbes expérimentale et théorique est encore satisfaisant quoique moins bon que précédemment aux faibles fractions molaires.

| $x_{oa}$ | $-\delta_B 10^6$ | $K_B$ |
|---|---|---|
| 0,8 | 0,519 | |
| 0,7 | 0,698 | 5,42 |
| 0,6 | 0,779 | 3,11 |
| 0,5 | 0,878 * | 2,04 * |
| 0,4 | 0,90 * | 1,90 * |
| 0,3 | 0,935 * | 1,707* |
| 0,2 | 0,968 * | 1,558* |
| 0,1 | 0,833 | 2,427 |
| 0, | 1,0065 | 1,416 |

TABLEAU IV

(*Valeurs choisies pour calculer les moyennes de $K_B$ et $\delta_B$)

Ce résultat prouve que l'hypothèse faite et la manière de tenir compte des interactions chloroforme-chloroforme sont incorrectes.

Cependant, l'écart entre la courbe théorique et la courbe expérimentale obtenue avec cette correction est très faible si on le compare à celui qui existe entre la courbe expérimentale et la courbe théorique tracée en supposant une association du chloroforme par liaison hydrogène ($K_A = 0,16$ $\delta_A = -1,55$) et une complexation (Fig. 9).

Cette constatation confirme la prépondérance d'interactions autres que des liaisons hydrogène entre les molécules de chloroforme.

.../...

| $x_{oa}$ | $\delta_{exp}$ | $\delta_{calculé}$ | $\Delta\delta=\delta_{exp}-\delta_{cal}$ |
|---|---|---|---|
| 0,97 | 0,02 | 0,018 | - 0,002 |
| 0,92 | 0,06 | 0,05 | - 0,01 |
| 0,85 | 0,113 | 0,097 | - 0,016 |
| 0,78 | 0,173 | 0,149 | - 0,024 |
| 0,72 | 0,22 | 0,195 | - 0,025 |
| 0,65 | 0,271 | 0,252 | - 0,019 |
| 0,6 | 0,31 | 0,292 | - 0,018 |
| 0,5 | 0,37 | 0,370 | + 0,0003 |
| 0,4 | 0,44 | 0,438 | - 0,002 |
| 0,3 | 0,49 | 0,493 | + 0,003 |
| 0,2 | 0,53 | 0,533 | + 0,003 |
| 0,1 | 0,57 | 0,567 | - 0,003 |
| 0,05 | 0,58 | 0,58 | 0 |
| 0 | 0,59 | 0,591 | + 0,0013 |

TABLEAU V

Nous remarquons aussi que la perturbation de l'acétone par le chloroforme est loin d'être négligeable : l'écart entre les déplacements chimiques des protons de l'acétone pure et de l'acétone infiniment diluée dans le chloroforme est de -0,24 p.p.m.

Dans le domaine de fractions molaires 0 - 0,5, nous remarquons que l'écart entre déplacement expérimental et déplacement calculé est plus faible quand nous exploitons la courbe obtenue en référence externe, que lorsque nous exploitons celle donnée en référence interne.

## 2°/ Cas du mélange éther éthylique - chloroforme

### a/ Etude en référence interne

Le déplacement chimique du proton du chloroforme a été mesuré par rapport au pic du triplet de l'éther (Fig. 13).

Le déplacement limite est de -0,54 p.p.m et la méthode de détermination des constantes et des perturbations conduit à : $K_B = 1,14$ $\delta_B = -1,02$.

### b/ Etude en référence externe (Fig. 11)

Nous obtenons une courbe représentant le déplacement réel du proton du chloroforme dont le déplacement limite est -0,42 p.p.m.

Les calculs conduisent aux valeurs rassemblées dans le tableau suivant :

| $x_{oa}$ | $-\delta_{exp}$ | $-\delta_B$ | $K_B$ |
|---|---|---|---|
| 0,902 | 0,046 | 0,394 | |
| 0,798 | 0,087 | 0,279 | 0,176 |
| 0,6 | 0,215 | 0,590 | 2,469 |
| 0,396 | 0,335 | 0,546 | 3,320 |
| 0,273 | 0,384 | 0,511 | 4,576 |
| 0,2 point expérimental | 0,389 | 0,571 | 2,781 |
| 0,2 point interpolé | 0,401 | 0,494 | 5,617 |
| 0,0996 | 0,423 | | |
| 0,0996 point interpolé | 0,416 | 0,455 | 11,796 |
| 0,059 | 0,415 | | |
| 0,059 point interpolé | 0,416 | 0,491 | 5,886 |

Nous constatons une très grande dispersion des valeurs : cela est dû sans doute aux erreurs commises sur les fractions molaires par suite de l'évaporation rapide de l'éther à 25°C.

Nous prendrons $K_B = 3,75$ $\delta_B = -0,54$

Les manipulations en référence interne et en référence externe conduisent à des valeurs très différentes de $K_B$.

Nous pensons que l'effet du chloroforme sur le pic $CH_3$ de l'éther est trop grand pour autoriser le choix de cette référence. Cette remarque semble justifiée par les résultats obtenus par N. Lumbroso (36); l'auteur trouve un déplacement de 0,078 p.p.m du groupement $CH_3$ de l'éther en solution dans le cyclohexane par rapport au $CH_3$ de l'éther en solution dans l'acétone.

Nous remarquons que la constante du complexe éther-chloroforme est plus grande que celle du complexe acétone-chloroforme bien que dans le premier cas le déplacement de complexation soit plus faible. Ce résultat semble être en accord avec les positions des zones d'inflexion respectives des deux courbes.

### 3°/ Autres cas de complexation

Nous avons étudié en référence interne la complexation du chloroforme avec le dioxanne, la triétylamine (T E A) et la tributylamine (T B A).

Dans le cas du mélange T E A - $CHCl_3$, nous avons suivi le déplacement du proton du chloroforme à trois températures.

Les déplacements limite par rapport au $CHCl_3$ pur sont :

| | | | |
|---|---|---|---|
| T E A - chloroforme* | - 1,148 p.p.m | ( 2°) | |
| | - 1,04 " | (25°) | |
| | - 0,835 " | (49°) | (Fig. 12) |
| T E A - chloroforme* | - 0,54 " | | |
| Dioxane-chloroforme | - 0,42 " | | (Fig. 13) |

* Au cours de la dilution, nous n'avons pas observé de réaction entre l'amine et le chloroforme.

En utilisant les méthodes de calcul exposées précédemment nous obtenons :

| | Dioxane* | T B A* | T E A | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 275° | 278° | 322° |
| $K_B$ | 0,91 | 1,14 | 5,97 | 2,76 | 1,39 |
| $-\delta_B\ 10^6$ | 0,88 | 1,02 | 1,39 | 1,42 | 1,437 |

Les résultats concernant le dioxane sont douteux, nous n'avons pu envisager en effet qu'une complexation du type 1-1.

Nous constatons pour les solutions acétone-chloroforme et T E A-chloroforme qu'une variation de température entraîne une variation de la constante sans variation de la perturbation $\delta_B$.

Comme dans le cas du mélange acétone-chloroforme, nous pouvons obtenir un ordre de grandeur de l'enthalpie de complexation pour le mélange T E A - chloroforme. Nous trouvons $\Delta H = 5,5$ k cal.

4°/ Conclusion

Les valeurs des constantes de complexation et des perturbations (calculées par rapport au déplacement chimique du chloroforme pur) à 25°C sont rassemblées ci-dessous :

| | Acétone | Ether | T E A* | T B A* | Dioxane* |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_B$ | $2 \pm 0,2$ | 3,75 | 2,76 | 1,14 | 0,91 |
| $-\delta_B \cdot 10^6$ | $0,93 \pm 0,02$ | 0,543 | 1,42 | 1,02 | 0,88 |

* Déplacements chimiques mesurés avec le spectrographe Trüb-Taüber.
** Etude en référence interne.

Plusieurs auteurs ont étudié par R M N et par d'autres techniques : I R, spectroscopie hertzienne, spectroscopie ultra-violette, étude des chaleurs de mélanges, la complexation du chloroforme avec divers accepteurs de protons.

Le tableau VII contient les différentes valeurs de $K_B$ ainsi obtenues.

Nous remarquons, suivant la technique et la nature du mélange, de grandes différences dans les valeurs des constantes. Nos résultats, du même ordre de grandeur que ceux obtenus en R M N par d'autres auteurs, tiennent cependant compte de l'effet de solvant sur la référence choisie dans l'étude en référence interne et éliminent dans deux cas cet effet par l'emploi d'une référence externe.

° ° °

| Accepteur | $K_B$ | T°c | Méthode expérimentale | Réf. |
|---|---|---|---|---|
| Acétone | 1,8 ± 0,6 | 28° | R M N - mélange binaire | 34 |
| | 2,07 ± 0,05 | 25° | R M N - mélange ternaire (tétrachlorure de carbone) | 21 |
| | 1,75 ± 0,04 | 25° | R M N - mélange ternaire (tétrachlorure de carbone) (valeurs corrigées) | 21 |
| | 3,8 ± 1,5 | | I-R ($CDCl_3$ = mélange ternaire ($Cl_4$) | 24 |
| | 1,25 | | Chaleurs de mélange | 37 |
| | 0,967 | 25° | Chaleurs de mélange | 38 |
| | 1,89 | | Spectroscopie hertzienne (ternaire tétrachlorure de carbone) | 39 |
| Ether éthylique | 1,22 ± 0,04 | 25° | R M N - mélange ternaire (tétrachlorure de carbone) | 21 |
| | 1,46 ± 0,04 | 25° | R M N - mélange ternaire (tétrachlorure de carbone) (valeurs corrigées) | 21 |
| | 3,76 ± 0,1 | 25° | R M N - mélange ternaire (cyclohexane) | 21 |
| | 8 ± 2 | 25° | I-R ($CDCl_3$ mélange binaire) | 40 |
| | 9 ± 4 | | I-R ($CDCl_3$ mélange binaire) | 41 |
| | 3 ± 2 | | I-R ($CDCl_3$ ternaire tétrachlorure de carbone) | 41 |
| | 2,36 | | | 37 |
| | 2,7 ± 0,8 | | I-R ($CDCl_3$ ternaire tétrachlorure de carbone) | 24 |
| Triéthylamine | 4 ± 1 | 25° | R M N mélange binaire | 7 |
| | 3,2 ± 1 | 28° | R M N mélange binaire | 34 |
| | 3,7 ± 1 | 25° | I R ($CDCl_3$ ternaire tétrachlorure de carbone) | 42 |
| | 2,5 ± 1 | | I R ($CDCl_3$ binaire) | 24 |
| | 4,2 ± 0,2 | 25° | I R mélange ternaire cyclohexane | 43 |
| | 4,7 + 0,12 | 25° | I R mélange ternaire cyclohexane | 21 |
| | 4,5 ± 0,45 | 17°5 | I R mélange ternaire heptane | 44 |
| Dioxanne | 1,11 | 50° | Chaleurs de mélange (binaire) | 45 |

TABLEAU VII

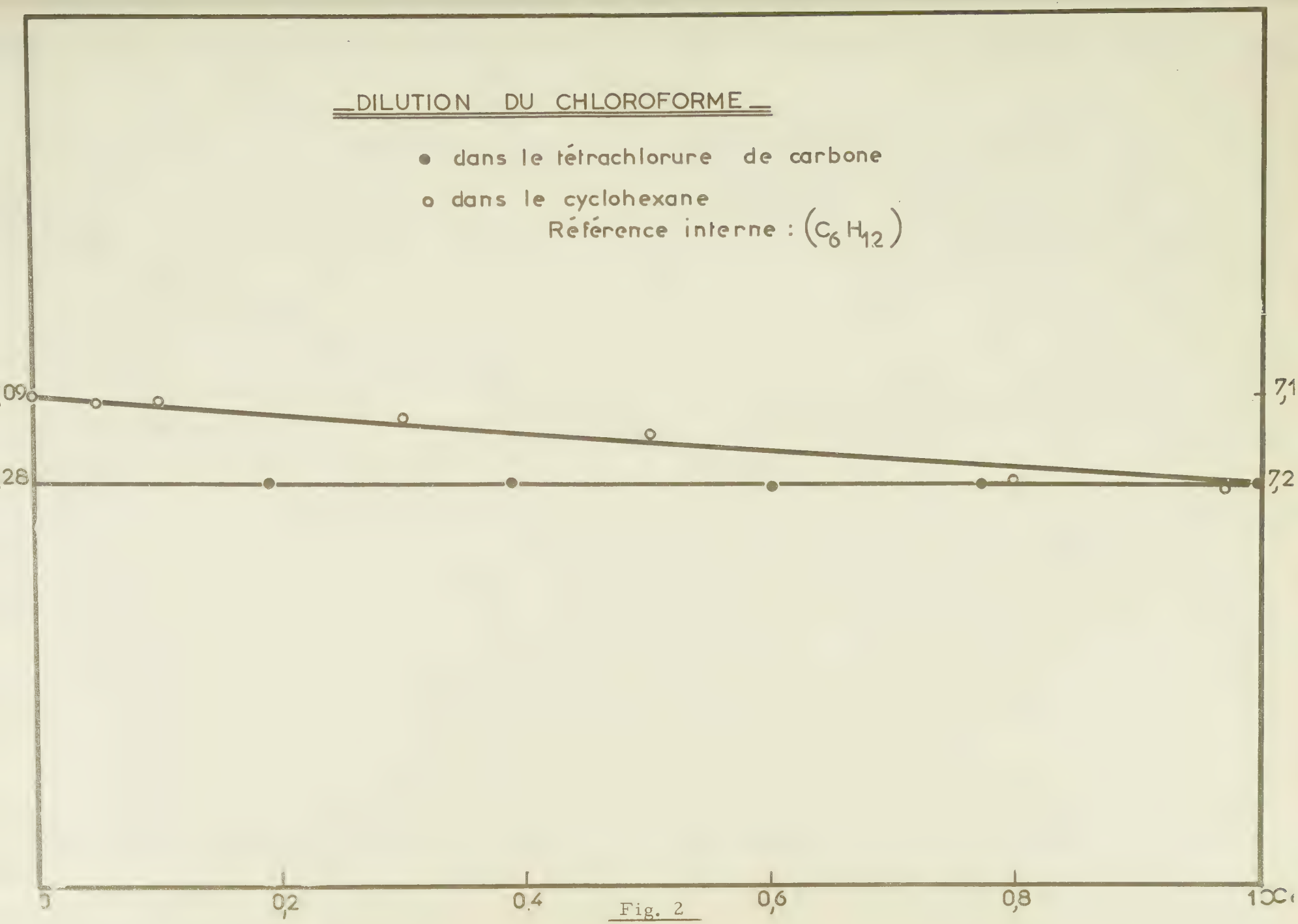

DILUTION DU CHLOROFORME
• dans le tétrachlorure de carbone
o dans le cyclohexane
Référence interne : $(C_6H_{12})$
7,1
7,2
0,2
0,4
0,6
0,8

Fig. 2

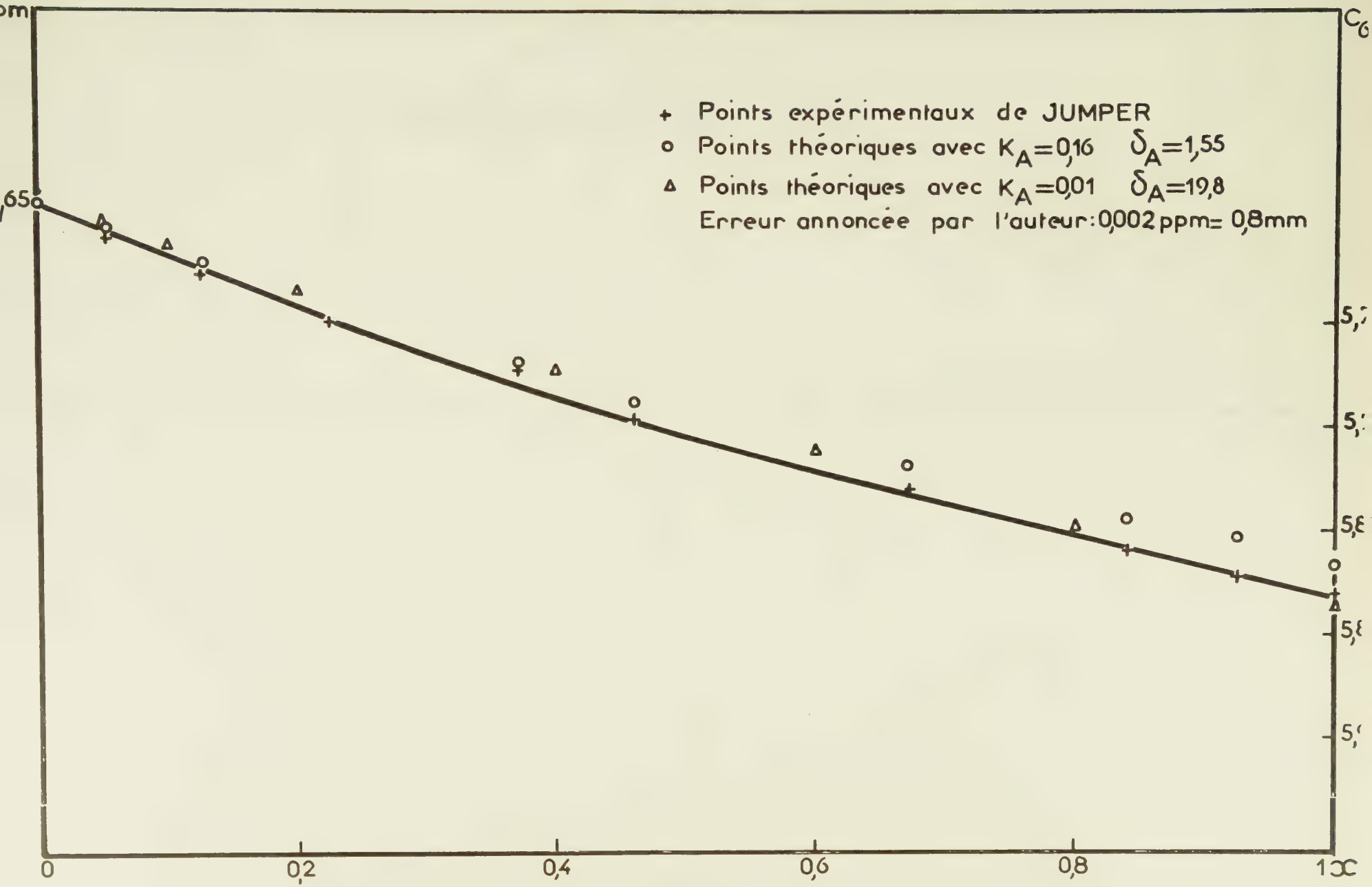

+ Points expérimentaux de JUMPER
o Points théoriques avec $K_A=0,16$ $\delta_A=1,55$
Δ Points théoriques avec $K_A=0,01$ $\delta_A=19,8$
Erreur annoncée par l'auteur: 0,002 ppm = 0,8mm
0
0,2
0,4
0,6
0,8

FIG. 3

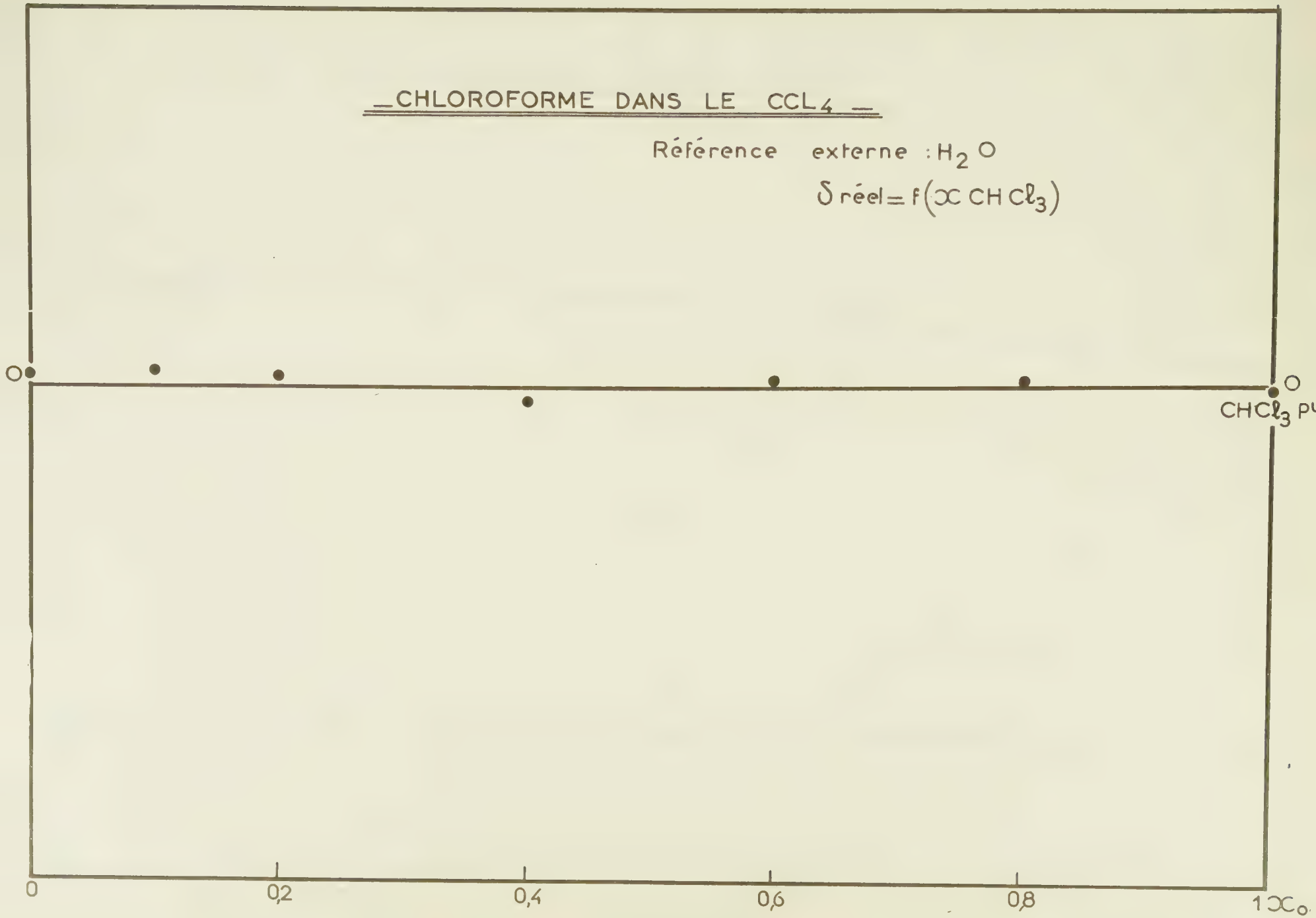

_CHLOROFORME DANS LE $CCL_4$ _
Référence externe : $H_2O$
$\delta$ réel = f($\alpha$ $CHCl_3$)
O
O
$CHCl_3$ pu
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1 $\alpha_o$

_FIG_4_

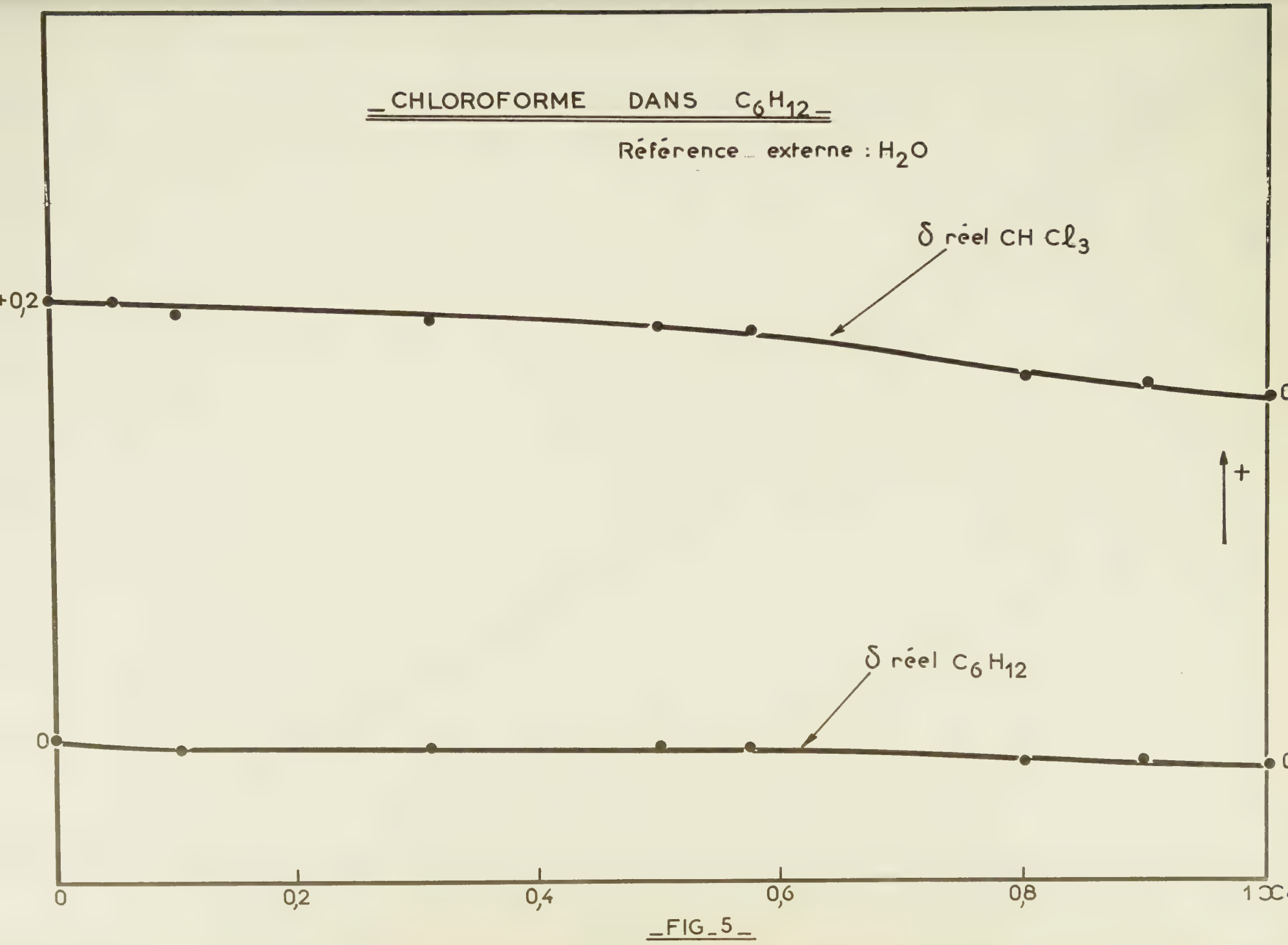

CHLOROFORME DANS $C_6H_{12}$
Référence externe : $H_2O$
δ réel CH $Cl_3$
δ réel $C_6H_{12}$
+0,2
0
+
0
0,2
0,4
0,6
0,8

FIG 5

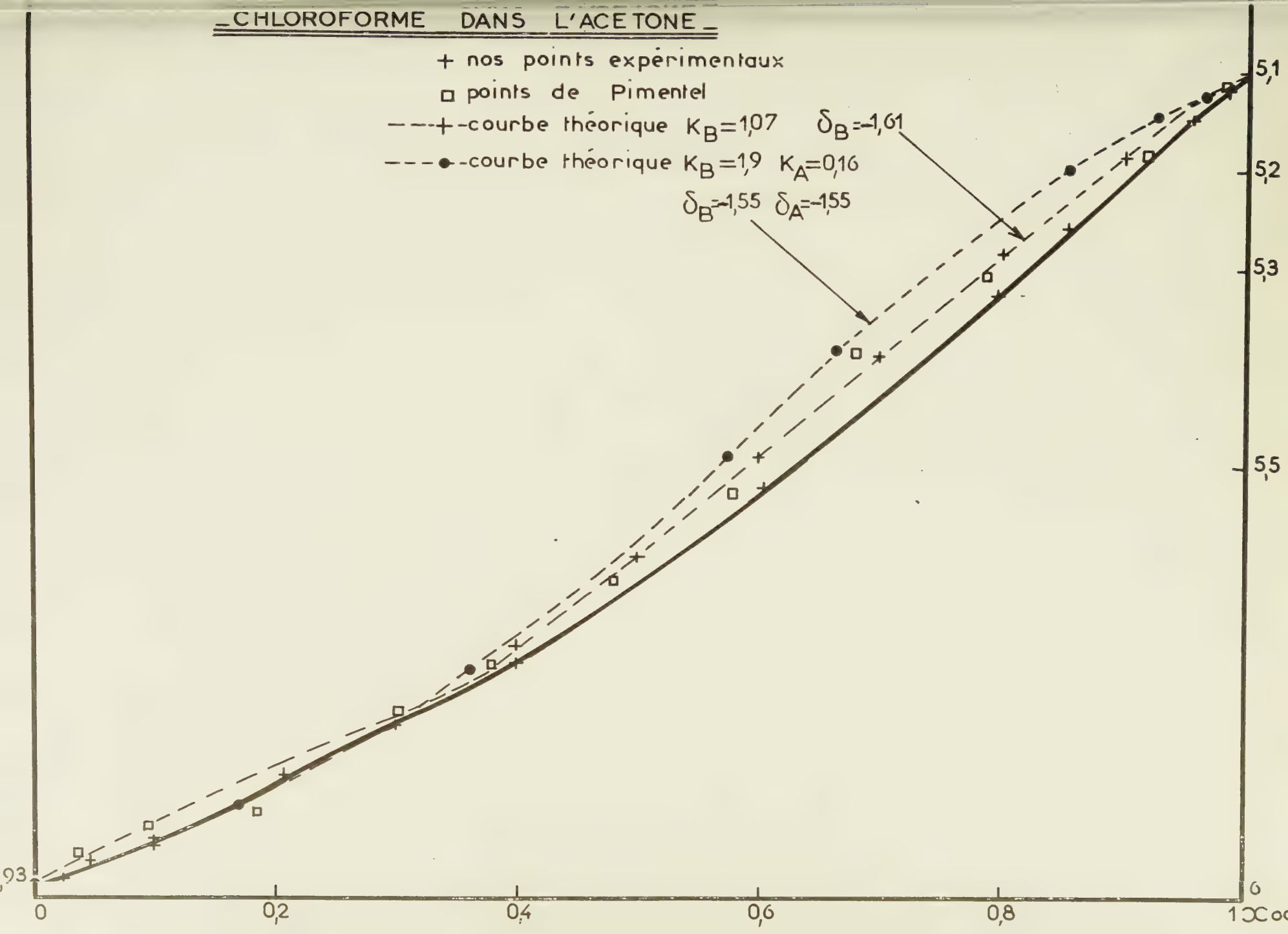

CHLOROFORME DANS L'ACETONE
+ nos points expérimentaux
□ points de Pimentel
courbe théorique $K_B=1,07$ $\delta_B=-1,61$
courbe théorique $K_B=1,9$ $K_A=0,16$
$\delta_B=-1,55$ $\delta_A=-1,55$
5,1
5,2
5,3
5,5
6
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1 00 cc

FIG 6

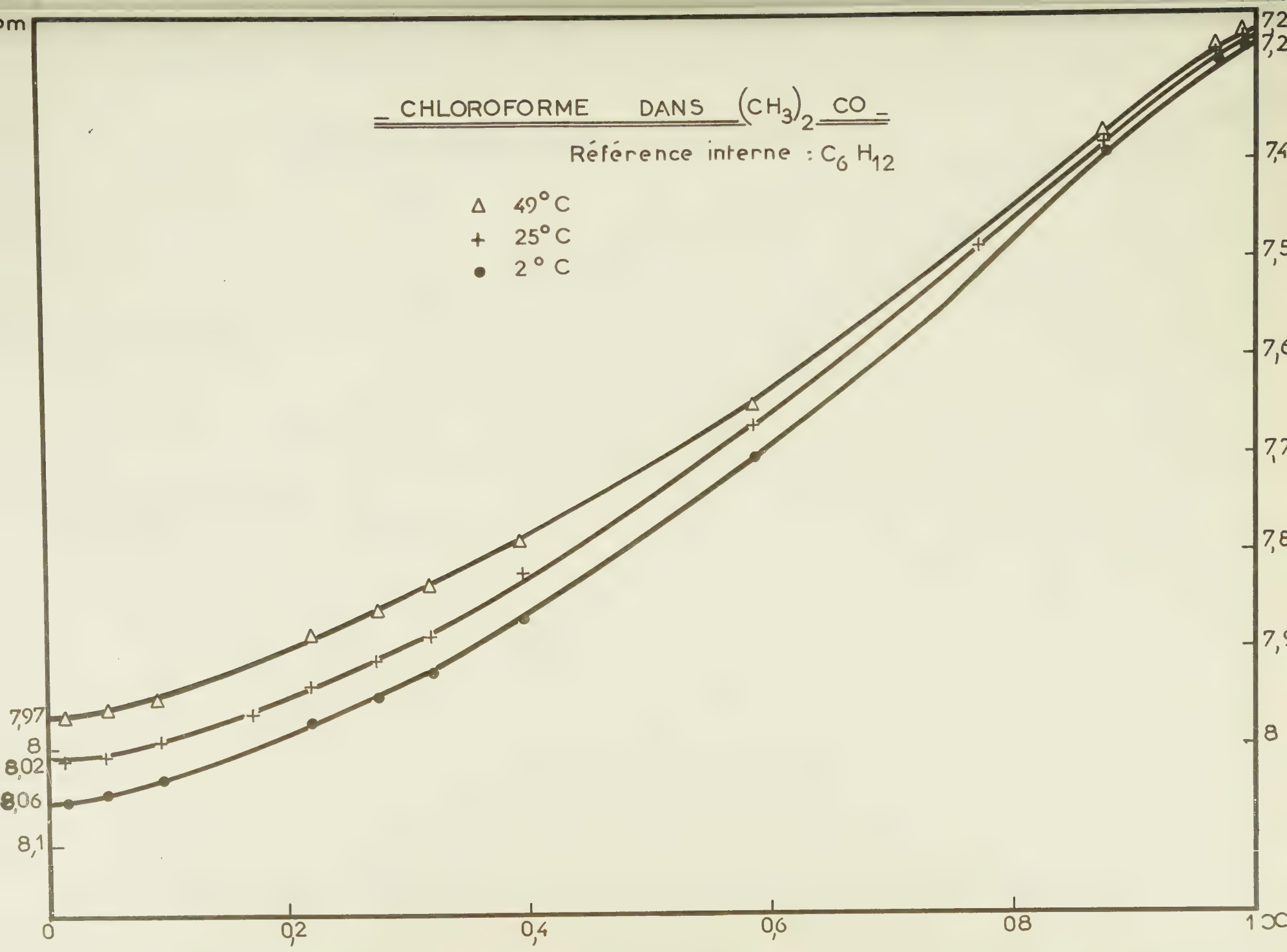

CHLOROFORME DANS $(CH_3)_2CO$
Référence interne : $C_6H_{12}$
Δ 49° C
+ 25° C
● 2° C
7,97
8
8,02
8,06
8,1
0
0,2
0,4
0,6
08
1 00
7,2
7,4
7,5
7,6
7,7
7,8
7,9
8

FIG. 7

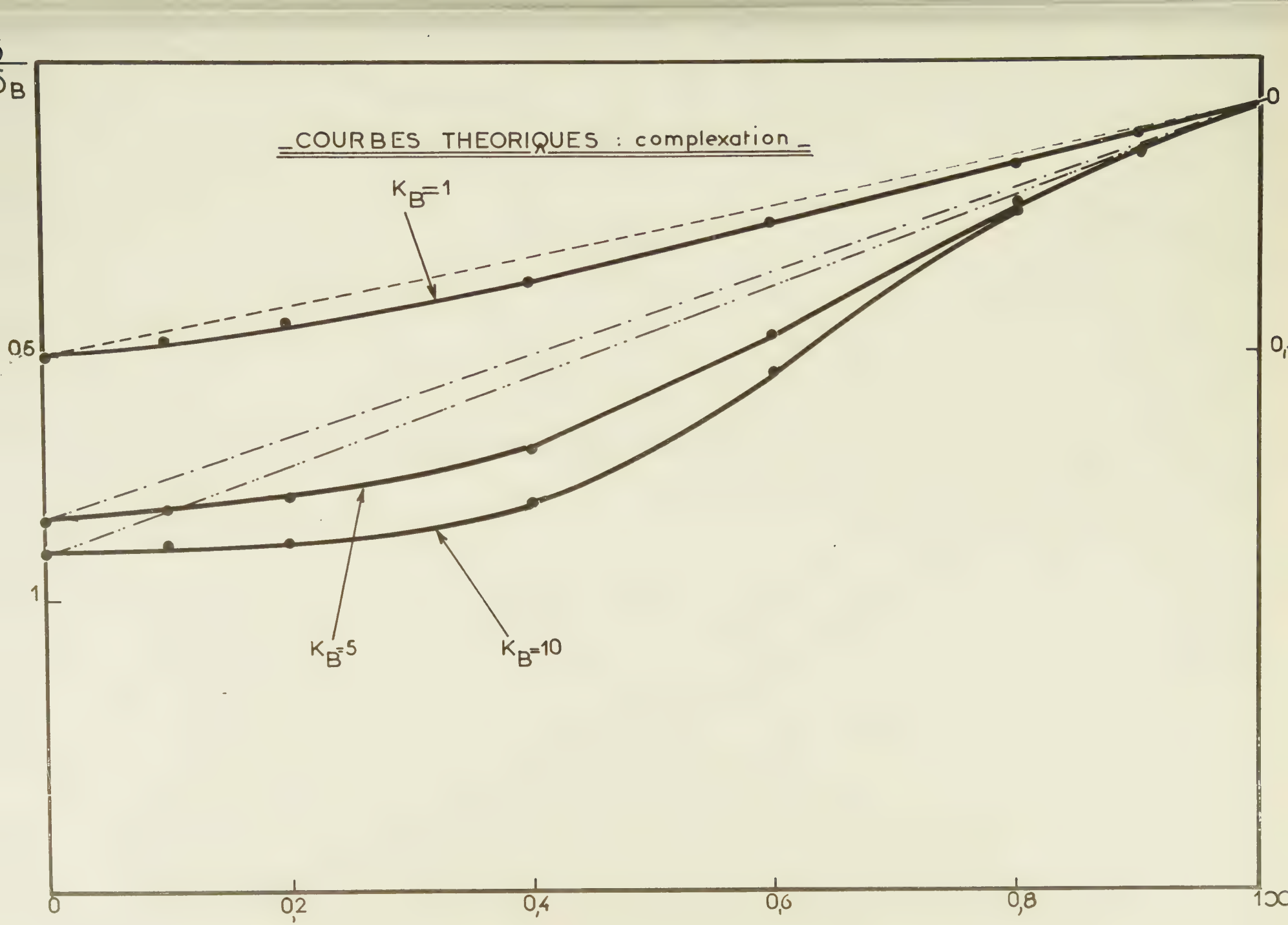

δ/δB
COURBES THEORIQUES : complexation
KB=1
KB=5
KB=10
0,5
1
0
0,1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0

FIG. 8

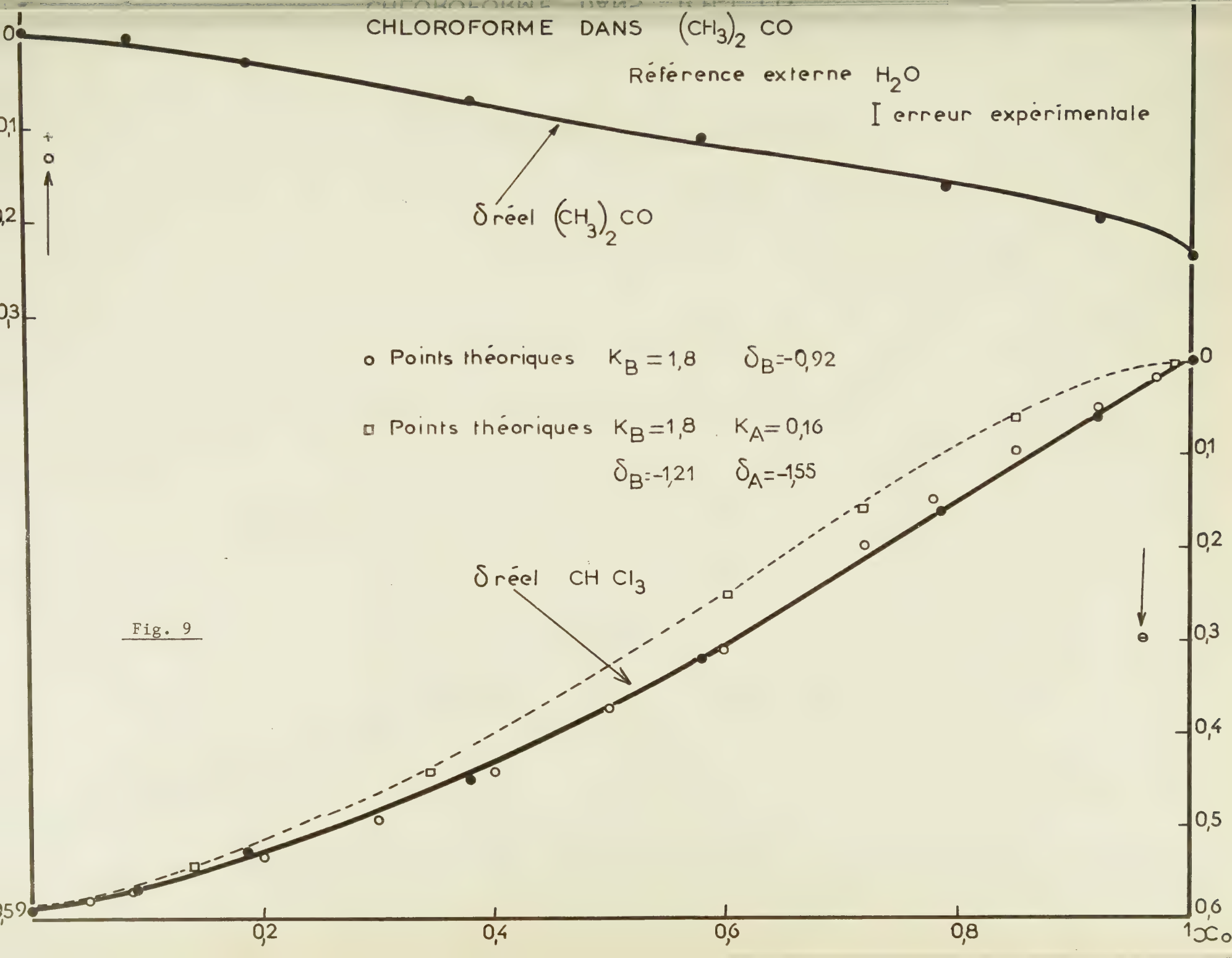
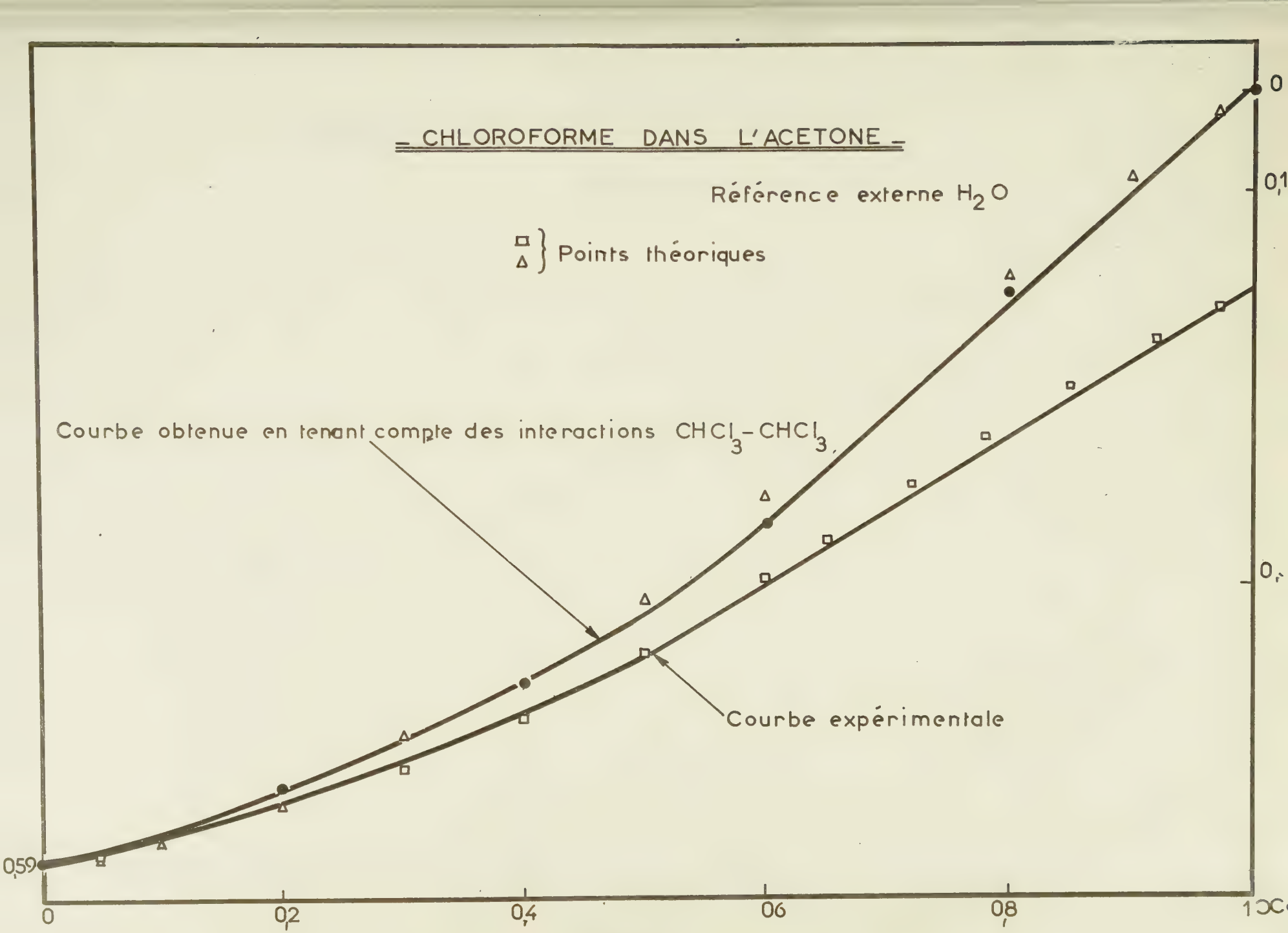

CHLOROFORME DANS $(CH_3)_2$ CO
Référence externe $H_2O$
I erreur expérimentale
δ réel $(CH_3)_2$ CO
o Points théoriques $K_B = 1,8$ $\delta_B = -0,92$
□ Points théoriques $K_B = 1,8$ $K_A = 0,16$
$\delta_B = -1,21$ $\delta_A = -1,55$
δ réel CH $Cl_3$
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,2
0,4
0,6
0,8
1

Fig. 9


- CHLOROFORME DANS L'ACETONE -
Référence externe $H_2O$
Points théoriques
Courbe obtenue en tenant compte des interactions $CHCl_3 - CHCl_3$
Courbe expérimentale
0,59
0
0,2
0,4
06
0,8
0
0,1

- FIG 10 -

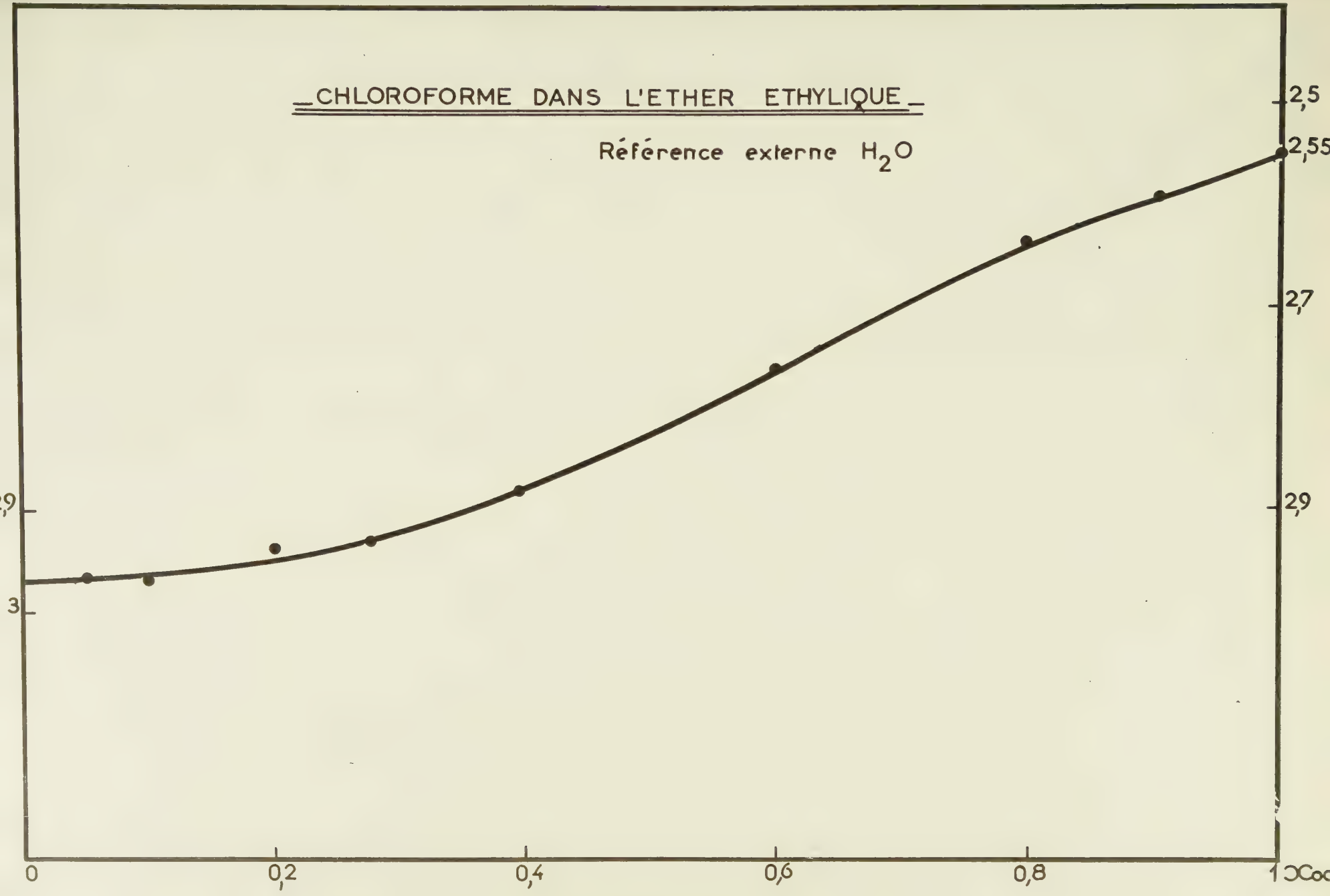
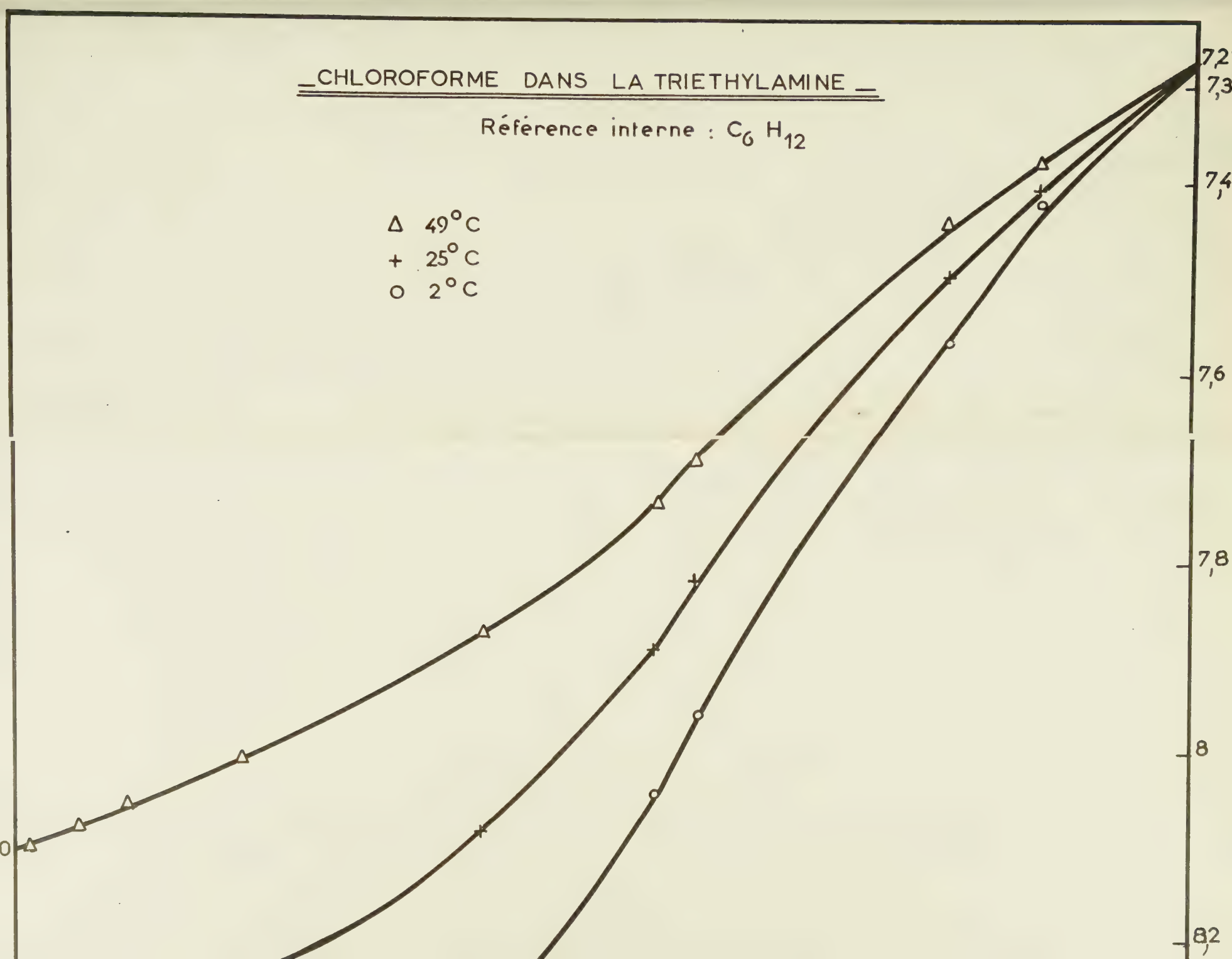

CHLOROFORME DANS L'ETHER ETHYLIQUE
Référence externe $H_2O$
2,5
2,55
2,7
2,9
2,9
3
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1 Cc

FIG 11


CHLOROFORME DANS LA TRIETHYLAMINE
Référence interne : $C_6 H_{12}$
Δ 49°C
+ 25°C
o 2°C
7,2
7,3
7,4
7,6
7,8
8
8,2
8,10

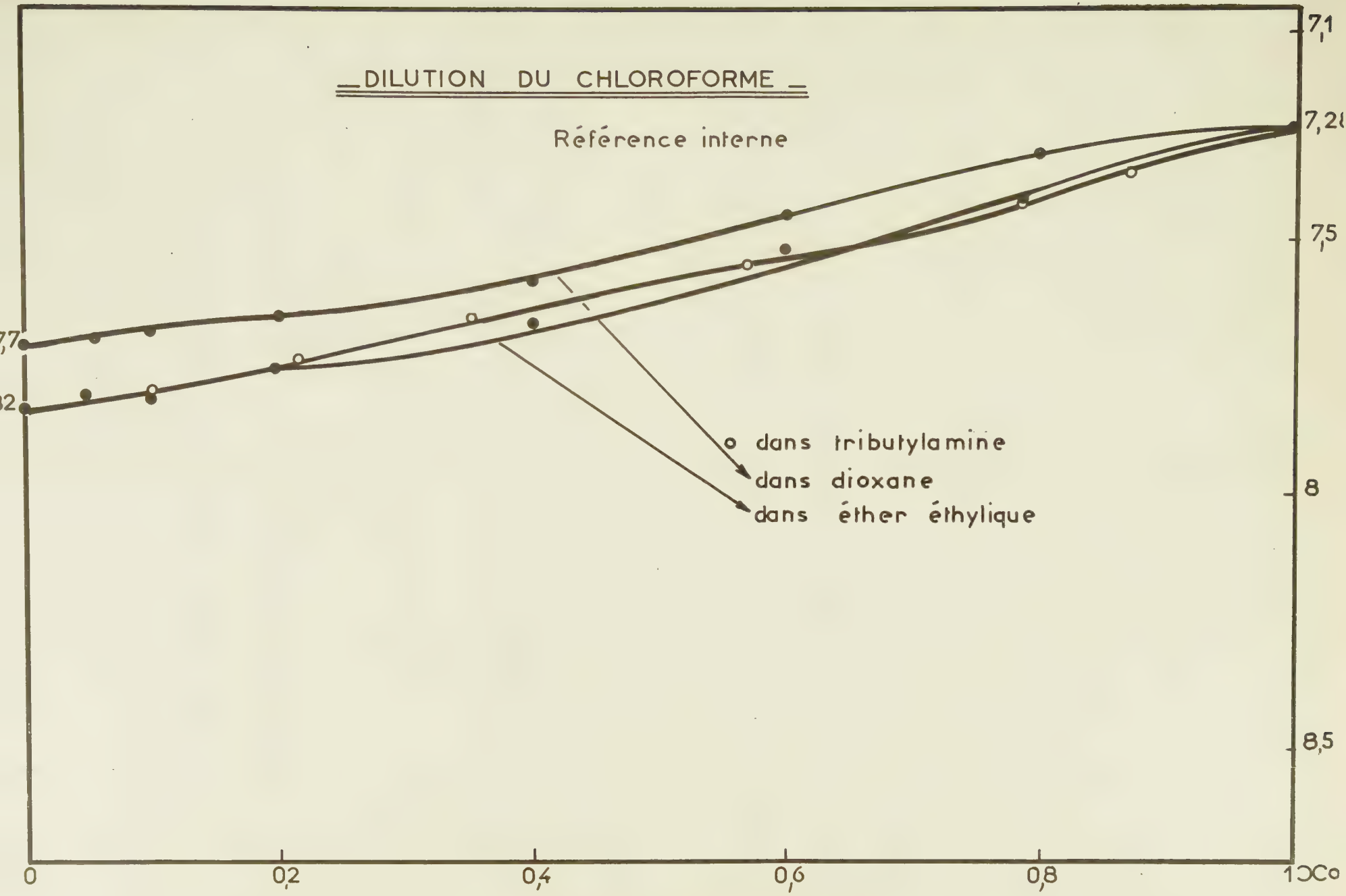

DILUTION DU CHLOROFORME
Référence interne
o dans tributylamine
dans dioxane
dans éther éthylique
7,1
7,2
7,5
8
8,5
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1

FIG 13

# IV
# ETUDE DE QUELQUES AMINES *

Si le chloroforme est uniquement acide au sens de Lewis, les amines primaires et secondaires sont à la fois acides et bases.

Nous avons envisagé plus particulièrement le cas des amines aliphatiques secondaires lors d'interactions :

Cependant nous avons été limités par le choix des amines, par l'opacité des spectres à la raie du proton acide dans un grand domaine de concentrations et dans le choix des solvants; en effet il apparaît parfois un précipité dans les mélanges amines-tétrachlorure de carbone et amines-chloroforme.

Nous avons pu exploiter les couples suivants :

pipéridine - cyclohexane
diéthylamine - cyclohexane
pipéridine - acétone
pipéridine - dioxanne
pipéridine - triéthylamine.

et entrepris cependant l'étude des spectres amines-solvants chlorés.

De plus, les amines sont très sensibles aux traces d'eau; aussi les avons-nous traitées par l'hydrure de calcium, puis distillées.

* Avec l'appareil Trüb-Taüber.

Dans le cas de la pipéridine, nous avons comparé la position de la raie NH de la pipéridine desséchée sur hydrure de calcium et de la pipéridine desséchée sur tamis moléculaire, nous voyons dans les deux cas une raie fine à 1,74 p.p.m du T M S (mesure faite avec l'appareil Trüb-Taüber et vérifiée avec le Varian A 60).

Les déplacements chimiques du proton lié à l'azote varient de moins de 1 p.p.m entre l'amine pure et l'amine infiniment diluée dans le cyclohexane; pour un alcool, les déplacements chimiques sont de l'ordre de 3 p.p.m; nous pouvons donc penser que la constante d'association ou la perturbation du proton dans l'association est plus faible que la constante ou la perturbation d'une molécule d'alcool.

## A/ Mise en évidence de l'autoassociation des amines

La dilution de la pipéridine et de la diéthylamine (D E A) dans le cyclohexane conduit à des déplacements de l'état pur à l'état infiniment dilué, respectivement égaux à + 0,8 p.p.m et + 0,49 p.p.m (Fig. 14).

Nous remarquons la position vers les champs forts de la raie NH des amines infiniment diluées dans le cyclohexane par rapport à la position de la raie H du chloroforme infiniment dilué dans le cyclohexane.

| | |
|---|---|
| Pipéridine | - 0,94 ppm |
| D E A | - 0,32 " |
| $HCCl_3$ | - 7,098 " |

Les valeurs expérimentales des déplacements par rapport au corps pur pour les fractions molaires en amine où nous avons pu pointer la raie NH, sont :

| $x_{oa}$ | 0,97 | 0,964 | 0,8 | 0,742 | 0,19 | 0,128 | 0,095 | 0,064 | 0,05 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-\delta_{exp}$ pipéridine | | 0,02 | 0,12 | 0,175 | 0,57 | | 0,62 | | 0,69 | 0,8 |
| $-\delta_{exp}$ DEA | 0,01 | | | | 0,29 | | 0,37 | 0,4 | | 0,49 |

1°/ Si nous considérons un équilibre monomère-dimère dans tout le domaine de concentration, la relation [2] conduit aux valeurs suivantes :

| | | Pipéridine | D E A |
|---|---|---|---|
| Dimère ouvert | $K_A$ | 0,66 | 1 |
| | $-\delta_A$ | 3,36 | 1,77 |
| Dimère fermé | $K'_A$ | 0,66 | 1 |
| | $-\delta'_A$ | 1,68 | 0,885 |

Les courbes calculées à partir de ces valeurs sont en bon accord avec les courbes expérimentales pour des fractions molaires comprises entre 0 et 0,2; au-delà, les courbes expérimentales se placent au-dessus des courbes calculées, l'écart maximal ne dépassant pas 0,05 p.p.m) (Fig. 15).

2°/ Si nous envisageons une association en chaîne dans l'hypothèse de Mecke, les relations permettent de calculer K et $\delta_A$ : nous avons également calculé K et $\delta_A$ pour les fractions molaires où le déplacement est obtenu par interpolation (région opaque).

Nous trouvons, dans ces conditions :

| | Pipéridine | | D E A | |
|---|---|---|---|---|
| $x_{oa}$ | K | $\delta_A$ | K | $\delta_A$ |
| 0,8 | 2,777 | - 1,08 | 6,46 | - 0,565 |
| 0,6 | 2,268 | - 1,15 | 3,19 | - 0,643 |
| 0,5 | 2,449 | - 1,126 | 2,54 | - 0,682 |
| 0,4 | 2,122 | - 1,17 | 2,33 | - 0,7 |
| 0,3 | 2,116 | - 1,17 | 2,43 | - 0,676 |
| 0,2 | 2,498 | - 1,12 | 2,50 | - 0,685 |
| 0,1 | 2,365 | - 1,138 | 3,06 | - 0,650 |
| 0,05 | 2,352 | - 1,14 | 3,23 | - 0,641 |

Nous observons qu'aux fractions molaires en amine inférieures à 0,6, les valeurs de K et $\delta_A$ se resserrent autour d'une même valeur moyenne.

| | K | $\delta_A$ |
|---|---|---|
| Pipéridine-$C_6H_{12}$ | 2,37 | - 1,16 |
| D E A - $C_6H_{12}$ | 2,75 | - 0,67 |

Il semble que les courbes tracées avec ces valeurs rendent mieux compte du phénomène expérimental que celles tracées dans l'hypothèse monomère-dimère (Fig. 17). Dans cette hypothèse, le calcul de $\delta$ en fonction de la fraction molaire $x_{oa}$ montre l'existence d'un point d'inflexion (Fig. 16). Mais, dans notre étude, il ne nous est pas possible de le déceler car, s'il existe, il se situe dans la zone d'opacité de la courbe.

Répartition des polymères (Fig. 18 et 18 bis)

Pour avoir une idée de l'importance des chaînes dans la solution, nous pouvons tracer les courbes $\frac{x_n}{X} = f(x_{oa})$ *

Nous constatons que la courbe représentant la différence :

$$1 - \frac{(x_1 + x_2 + x_3 + x_4)}{X}$$

décroît rapidement, surtout dans le cas de la pipéridine où on peut dire qu'en dessous de $x_{oa} = 0,2$, le terme le plus long des chaînes est le tétramère.

* $X = \sum x_n$ c'est-à-dire la somme de toutes les particules.

3°/ Discussion

Jusqu'à présent, un petit nombre de chercheurs s'est intéressé aux amines. La raison semble être la grande difficulté à s'assurer de la pureté du produit.

En effet, la forme de la raie du proton de >NH varie beaucoup : elle peut être très large pour des composés tels que : pyrrole, amides, un peu plus fine pour amines aromatiques et très fine pour les amines aliphatiques. Dans ce dernier cas, la finesse de la raie peut être attribuée au phénomène d'échange rapide entre les protons; cependant Jackman pense que les phénomènes d'échange sont catalysés par des traces d'impuretés.

Les auteurs (46) (47) (48) ne sont d'accord ni sur la forme, ni sur la position de la raie >NH.

Feeney et Sutcliffe (47) ont étudié par R M N l'association de quelques amines parmi lesquelles la diéthylamine. Ils refroidissent l'amine et près du point de solidification obtiennent un déplacement chimique constant. Ils diluent ensuite l'amine dans le tétrachlorure de carbone (après avoir observé l'absence de précipité); à partir d'une certaine concentration, le déplacement chimique reste constant. La différence entre les deux valeurs de déplacements chimiques 0,99 p.p.m représente la perturbation du proton engagé dans une chaîne par rapport au proton monomère. De plus, ces auteurs ont mesuré le déplacement chimique du >NH correspondant à des solutions de concentration différente et ont exploité cette courbe de dilution à l'aide d'une méthode utilisée par Saunders et Hyne. Ils concluent à un équilibre monomère-tétramère dont ils calculent la constante.

Une autre étude d'autoassociation a été faite par Happe (49) sur le pyrrole. Il a déterminé une constante de dimérisation de 4,3 (les concentrations étant exprimées en fraction molaire) rendant compte de la courbe expérimentale pour les fractions molaires comprises entre 0 et 0,08. Au delà, cet auteur suggère l'existence de chaînes mais le problème est compliqué par l'effet d'anisotropie du noyau aromatique.

Mme Giessner-Prettre (48) a déterminé le déplacement du proton du groupe NH dans quelques amines aliphatiques et aromatiques au cours de leur dilution dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone.

Cet auteur trouve des différences faibles entre le déplacement chimique du corps pur et le déplacement chimique du corps infiniment dilué et conclut à une faible autoassociation des amines.

Cependant, elle n'a pas pu étudier la pipéridine dont elle ne voit pas la vraie raie dans le corps pur : elle suppose que la raie NH se trouve sous le groupement correspondant aux $CH_2$ $\beta$ et $\gamma$. Mais nous pensons que cette observation est due à une mauvaise résolution de l'appareil.

Par spectroscopie infra-rouge (50) il a été montré que la pipéridine est autoassociée certainement faiblement.

Notre étude en R M N permet de conclure à une autoassociation des amines mais, étant donné la précision de nos mesures (0,02 p.p.m) il est difficile d'affirmer s'il y a des chaînes ou s'il n'y a qu'un équilibre monomère-dimère.

Cependant, les modèles moléculaires montrent la possibilité pour la pipéridine, comme pour la diéthylamine, de formation de chaînes; de plus l'hypothèse de Mecke permet une meilleure interprétation des courbes expérimentales que l'hypothèse monomère-dimère. Malheureusement l'hypothèse d'une même valeur de la constante pour tous les équilibres entre chaînes à (n + 1) motifs et chaînes à n motifs et monomère n'est sans doute pas correcte.

Enfin, l'écart de telles solutions à la solution idéale associée est inconnue.

## B/ Complexation de la pipéridine.

Le déplacement chimique du proton de ces amines varie très peu en fonction de la dilution dans un solvant complexant.

Le déplacement de la raie du proton de la pipéridine infiniment diluée dans l'acétone par rapport au déplacement chimique de la pipéridine pure est pratiquement nul dans le mélange : pipéridine-acétone et ne dépasse pas + 0,24 p.p.m pour les mélanges : pipéridine-triéthylamine et pipéridine-dioxanne (Fig. 49).

### I - Exploitation des courbes expérimentales.

1°/ Si on suppose que l'autoassociation de l'amine ne dépasse pas le stade dimère, nous pouvons exploiter les courbes expérimentales dans l'hypothèse autoassociation (monomère-dimère) complexation simultanée (1)

$$x_{oa} \to 0 \qquad \delta \longrightarrow \delta_o = \frac{K_B}{1 + K_B}\,\delta_B \qquad [9]$$

$$\left(\frac{d\delta}{dx_{oa}}\right)_o = \frac{1}{(1+K_B)^2}\left[K_A\delta_A - K_B\delta_B\left(1+\frac{2K_A}{1+K_B}\right)\right] \qquad [10]$$

$$x_{oa} = 1 \qquad \delta = \delta_1 = \frac{4K_A + 1 - \sqrt{4K_A + 1}}{2(4K_A + 1)}\,\delta_A \qquad [11]$$

$$\left(\frac{d\delta}{dx_{oa}}\right)_1 = \frac{2}{1+2K_B + \sqrt{4K_A+1}}\left[\frac{K_A\delta_A(1+2K_B)}{4K_A+1} - K_B\delta_B\right] \qquad [12]$$

L'équation générale du déplacement chimique est :

$$\delta = u\delta_A + v\delta_B \qquad [13]$$

avec $u = \frac{d}{x_{oa}}^*$ $v = \frac{c}{x_{oa}}^*$ donnés par l'équation :

$$x_{oa}^2\left[v^3(K_A-K_B^2-K_B) + v^2(K_A-K_B^2-K_B) + vK_B^2 + K_B^2\right] + x_{ao}\left[-2\,v^2(K_A^2K_B^2-K_B) + vK_B - 2K_B^2\right] - vK_B(K_B+1) + K_B^2 = 0 \qquad [14]$$

et $$u = \frac{K_B(1-v)\,(1-x_{oa}-x_{oa}v) - v(1-x_{oa}v)}{2\,K_B(1-x_{oa}-x_{oa}v) - x_{oa}v} \qquad [15]$$

2°/ Si on envisage une association de l'amine selon l'hypothèse de Mecke et une complexation simultanée, les relations aux limites sont :

$$x_{oa} \longrightarrow 0 \quad \delta \longrightarrow \delta_0 = \frac{K_B}{1+K_B}\delta_B \qquad [16]$$

$$\left(\frac{d\delta}{d\,x_{oa}}\right)_o = \frac{K_B\,(K_A+1)\delta_B - K_A(K_B+1)\delta_A}{(K_B+1)^2} \qquad [17]$$

$$x_{oa} = 1 \quad \delta = \delta_1 = \frac{K_A}{K_A+1}\,\delta_B \qquad [18]$$

$$\left(\frac{d\delta}{d\,x_{oa}}\right)_1 = \frac{K_A(K_B+1)\,\delta_A - K_B(K_A+1)\delta_B}{(K_A+1)\,(K_B+1)} \qquad [19]$$

* d et c = nombre de molécules de dimère et de complexe.

L'équation générale du déplacement chimique est :

$$\delta = \frac{1}{x_{oa}\left[X(K_B+1)+1-x_{oa}\right]}\left[\left[-(K_B 1)^2 X + (K_B+1)(2x_{oa}-1)X+x_{oa}(1-x_{oa})\right]\delta_A + XK_B(1-x_{oa})\delta_B\right] \qquad [20]$$

$$\text{avec} \quad X = \sum x_n = \frac{(2x_{oa}-1)(K_B+1)+\sqrt{\left[(K_B+1)\ K_B+1-4x_{oa}(1-x_{oa})(K_B-K_A)\right]}}{2(K_B+1)\ (K_A+1)} \qquad [21]$$

Nous remarquons que pour $x_{oa}=\frac{1}{2}$, le déplacement chimique s'exprime assez simplement :

$$\delta_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{K_A+1}+\sqrt{K_B+1}}\left[\frac{K_A\delta_A}{K_A+1} + \frac{K_B\delta_B}{K_B+1}\right] \qquad [22]$$

— Solution acétone-pipéridine.

1°/ Si nous envisageons l'hypothèse monomère-dimère-complexation, puisque le déplacement chimique reste constant, les relations [9] [10] [11] [12] permettent d'écrire :

$$K_A = K_B\ (K_B+1)$$

$$\delta_A - \delta_B = \delta$$

Ce qui conduit à = $K_B = 0,45$ $\quad \delta_B = -2,56$

si $\quad K_A = 0,66 \quad \delta_A = -3,36$

Le déplacement chimique calculé à partir des formules [13] [14] [15] varie très peu lorsque la fraction molaire en amine varie entre 0 et 1 en accord avec le déplacement observé (Fig. 20).

Les valeurs de $K_B$ et $\delta_B$ sont plausibles : dans le cas du ter-butanol, Lussan (6) a montré que la perturbation du proton de OH par l'oxygène de l'acétone est de - 2,76 p.p.m.

2°/ Si on suppose une association selon Mecke et une complexation, les relations aux limites ne suffisent pas pour déterminer les 2 inconnues $K_B$ et $\delta_B$. Nous remarquons que si $\delta_1 = \delta_0$ ; $\delta_{\frac{1}{2}} = \delta_0 = \delta_1$ par ailleurs les relations générales [20] [21] sont techniquement inexploitables étant donnée la précision de nos mesures.

— Solution T E A ou dioxanne-pipéridine

1°/ Dans l'hypothèse monomère-dimère-complexe les valeurs de $K_B$ et $\delta_B$ satisfaisant au mieux à la courbe expérimentale sont :
$K_B = 1$ $\delta_B = -1,16$ (calculées à l'aide des relations [13] [14] [15] ).

2°/ Dans l'hypothèse association en chaîne-complexation, les relations aux limites ne sont pas suffisantes pour déterminer les 2 inconnues $K_B$ et $\delta_B$.

De plus, comme précédemment, l'équation générale est inexploitable étant donné la précision des mesures.

II - Conclusion.

L'étude des amines en R M N est, nous l'avons vu, délicate. Sur les deux exemples choisis nous avons pu cependant montrer que les amines s'autoassocient par liaison hydrogène et se complexent avec les solvants complexants. Mais les déplacements chimiques mesurés expérimentalement sont plus faibles que ceux trouvés dans le cas des alcools. Une approche quantitative nous a permis de conclure qu'il ya vraisemblablement des chaînes mais peu de chaînes longues et que les constantes d'équilibre $K_A$ et $K_B$ sont faibles.

Lorsqu'on cherche à interprêter la courbe dans tout le domaine de fractions molaires, on est amené à conclure à une autoassociation en chaîne dans l'hypothèse de Mecke avec les valeurs :

| | | |
|---|---|---|
| $K_A = 2,37$ | $\delta_A = -1,16$ | Pipéridine |
| $K_A = 2,75$ | $\delta_A = -0,67$ | D E A |

Cependant, aux faibles fractions molaires (de 0 à 0,2) la courbe théorique tracée dans l'hypothèse d'une autoassociation monomère-dimère

est en bon accord avec la courbe expérimentale.

Nous avons alors :

| | | |
|---|---|---|
| $K_A = 0,66$ | $\delta_A = -3,36$ | Pipéridine |
| $K_A = 1$ | $\delta_A = -1,77$ | D E A |

Cette autoassociation n'est pas négligeable devant la complexation; on est alors amené à en tenir compte dans le calcul des constantes $K_B$ et des perturbations $\delta_B$. Aux faibles fractions molaires, nous trouvons :

| Pipéridine | $K_B$ | $-\delta_B 10^6$ |
|---|---|---|
| Acétone | 0,45 | 2,56 |
| T E A | 1 | 1,16 |

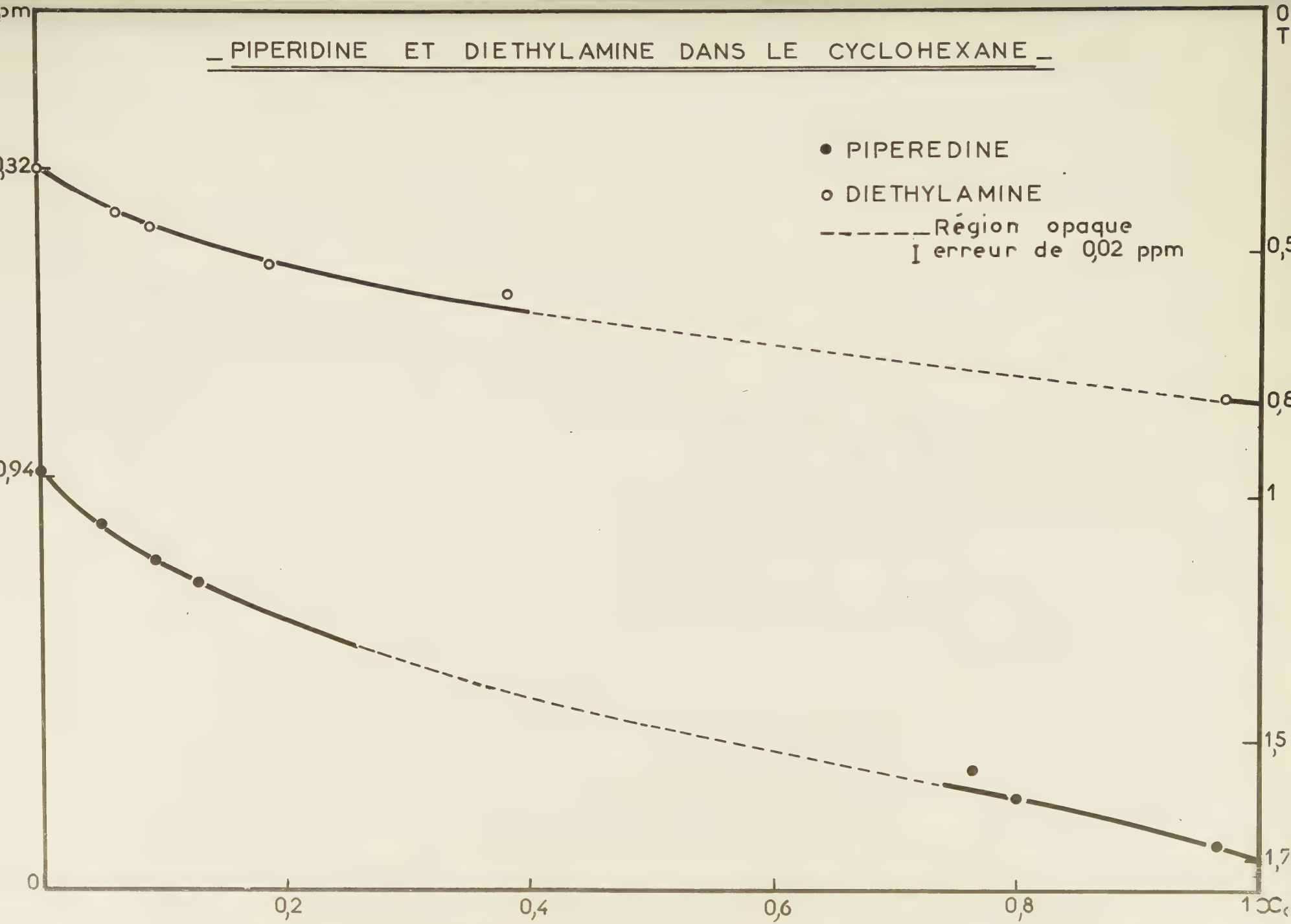
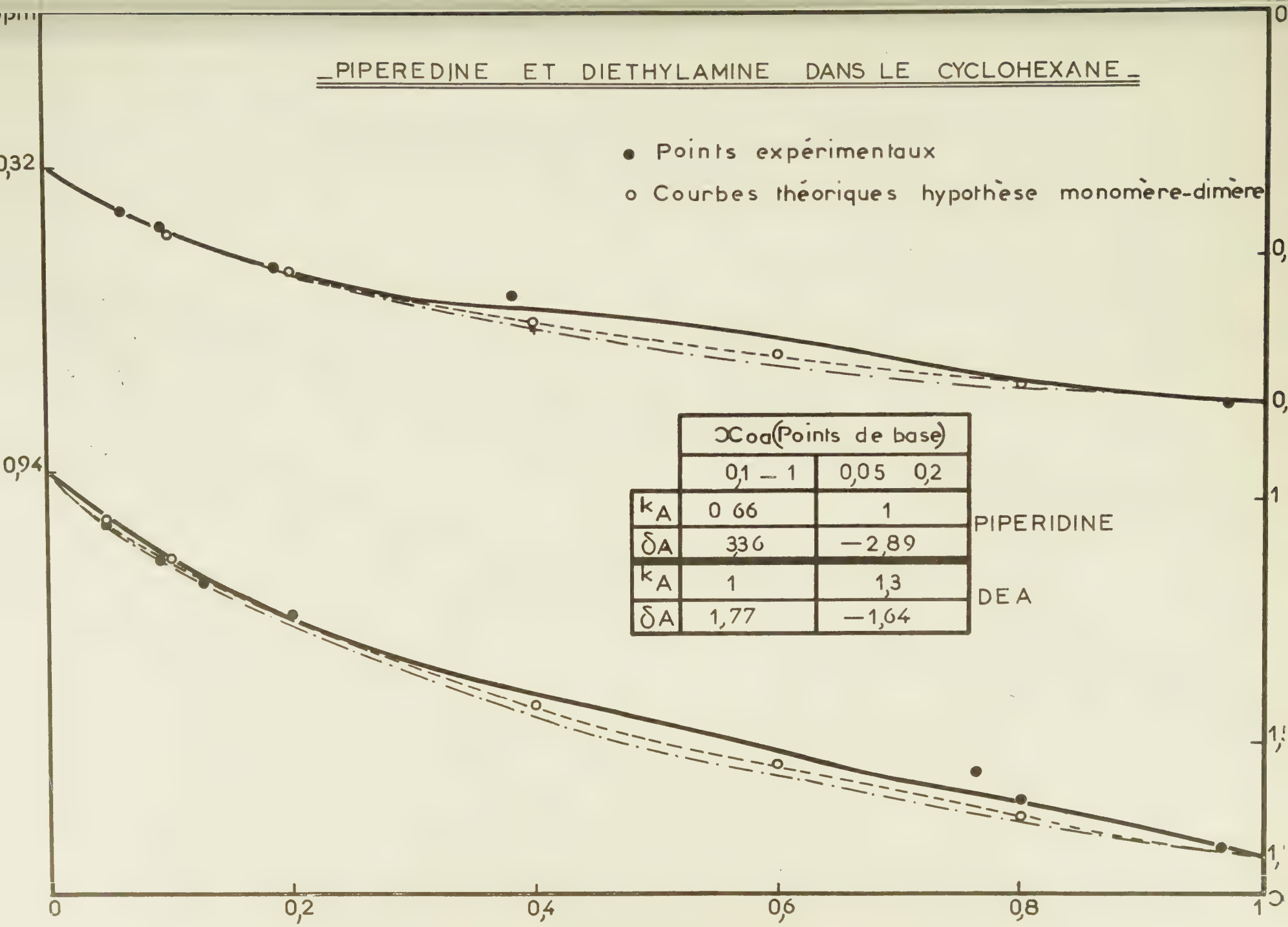

PIPERIDINE ET DIETHYLAMINE DANS LE CYCLOHEXANE
PIPEREDINE
DIETHYLAMINE
Région opaque
I erreur de 0,02 ppm
0,32
0,94
0
0,2
0,4
0,6
0,8
0,5
0,8
1
1,5
1,7

FIG 14




| | $\alpha_{Coa}$ (Points de base) | | |
|---|---|---|---|
| | 0,1 — 1 | 0,05 0,2 | |
| $k_A$ | 0 66 | 1 | PIPERIDINE |
| $\delta A$ | 336 | —2,89 | |
| $k_A$ | 1 | 1,3 | DEA |
| $\delta A$ | 1,77 | —1,64 | |

FIG 15

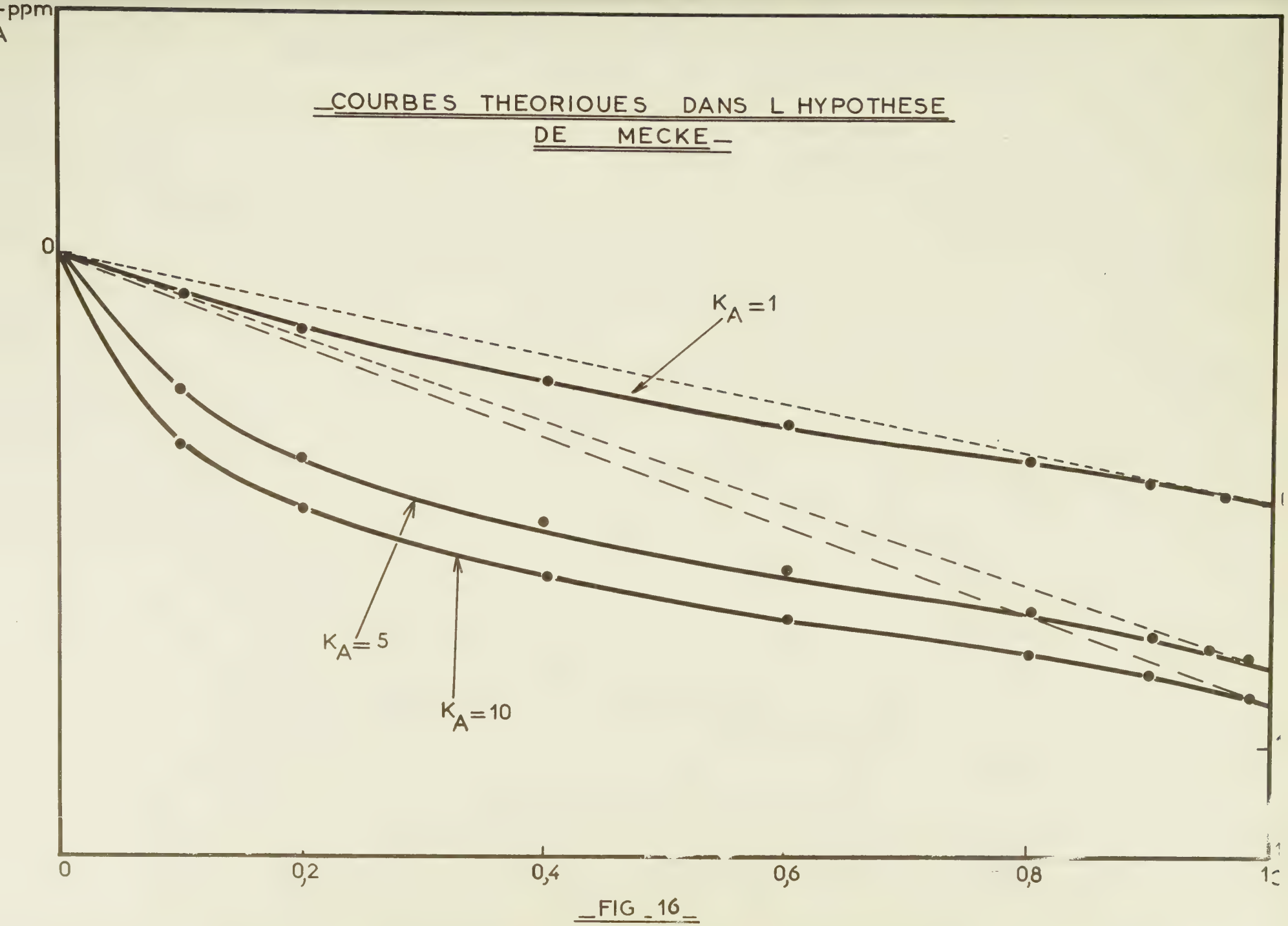

-ppm
A
COURBES THEORIQUES DANS L HYPOTHESE
DE MECKE
0
$K_A = 1$
$K_A = 5$
$K_A = 10$
0
0,2
0,4
0,6
0,8

FIG 16

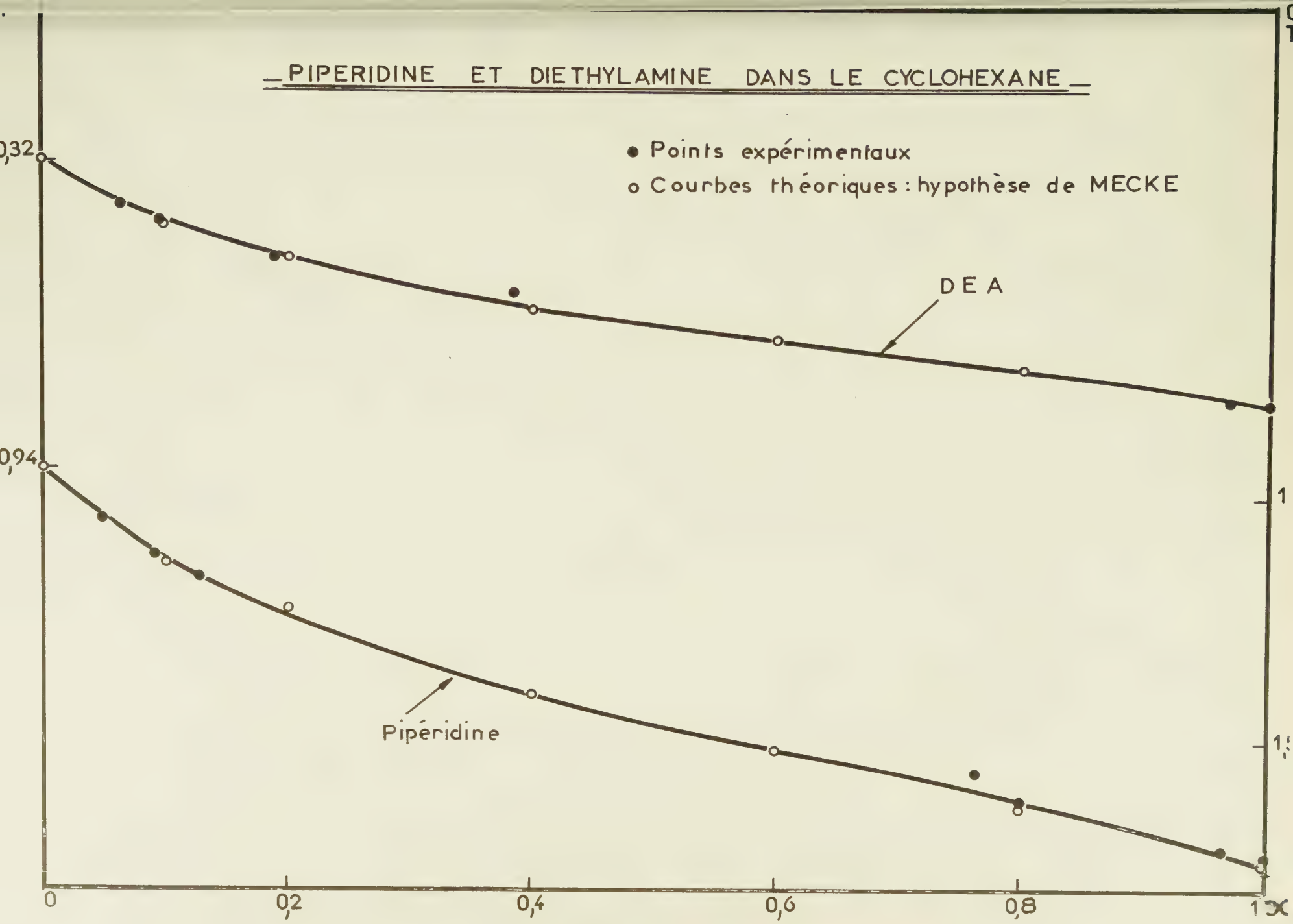

PIPERIDINE ET DIETHYLAMINE DANS LE CYCLOHEXANE
Points expérimentaux
Courbes théoriques : hypothèse de MECKE
DEA
Pipéridine
0,32
0,94
0
0,2
0,4
0,6
0,8

FIG 17

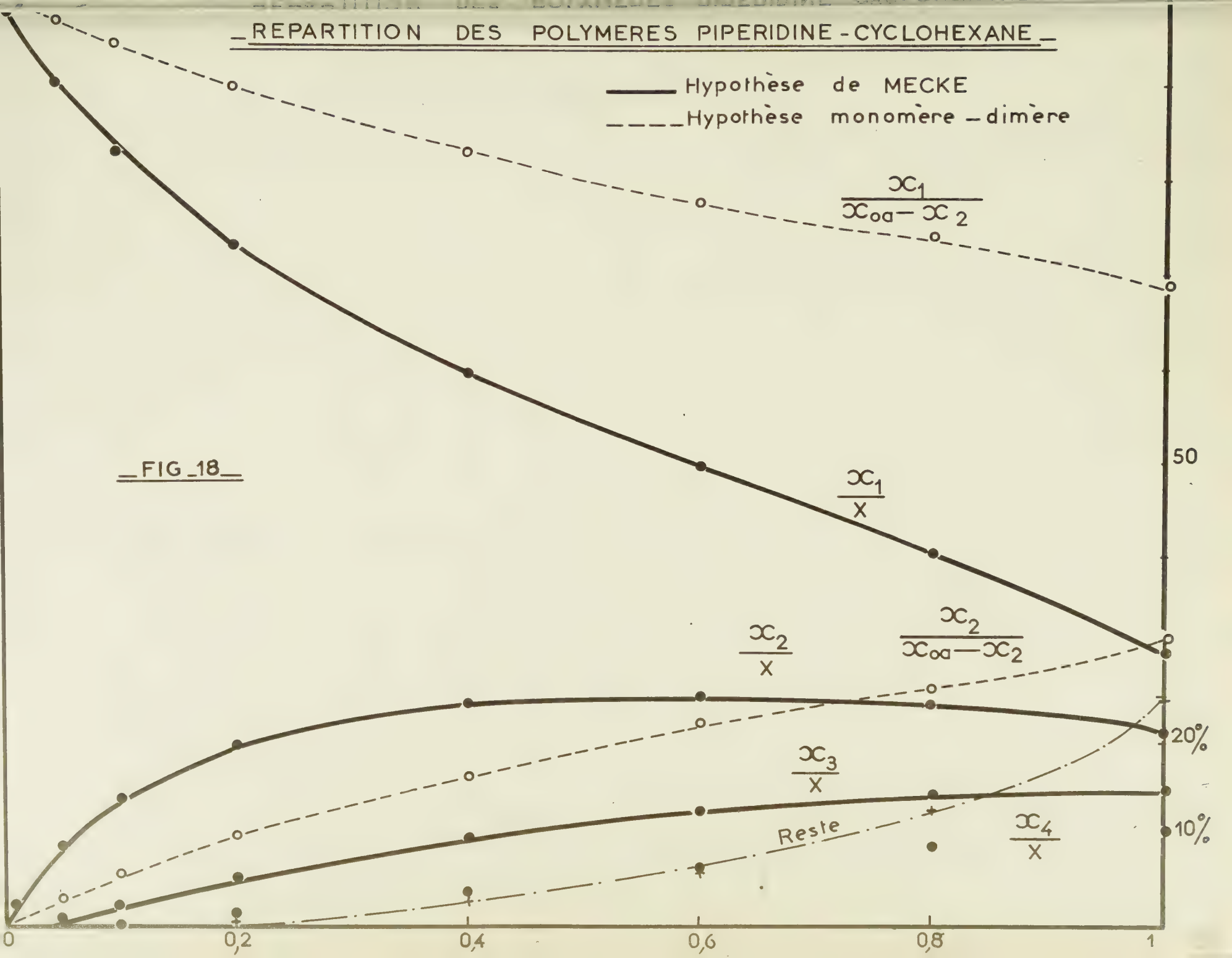
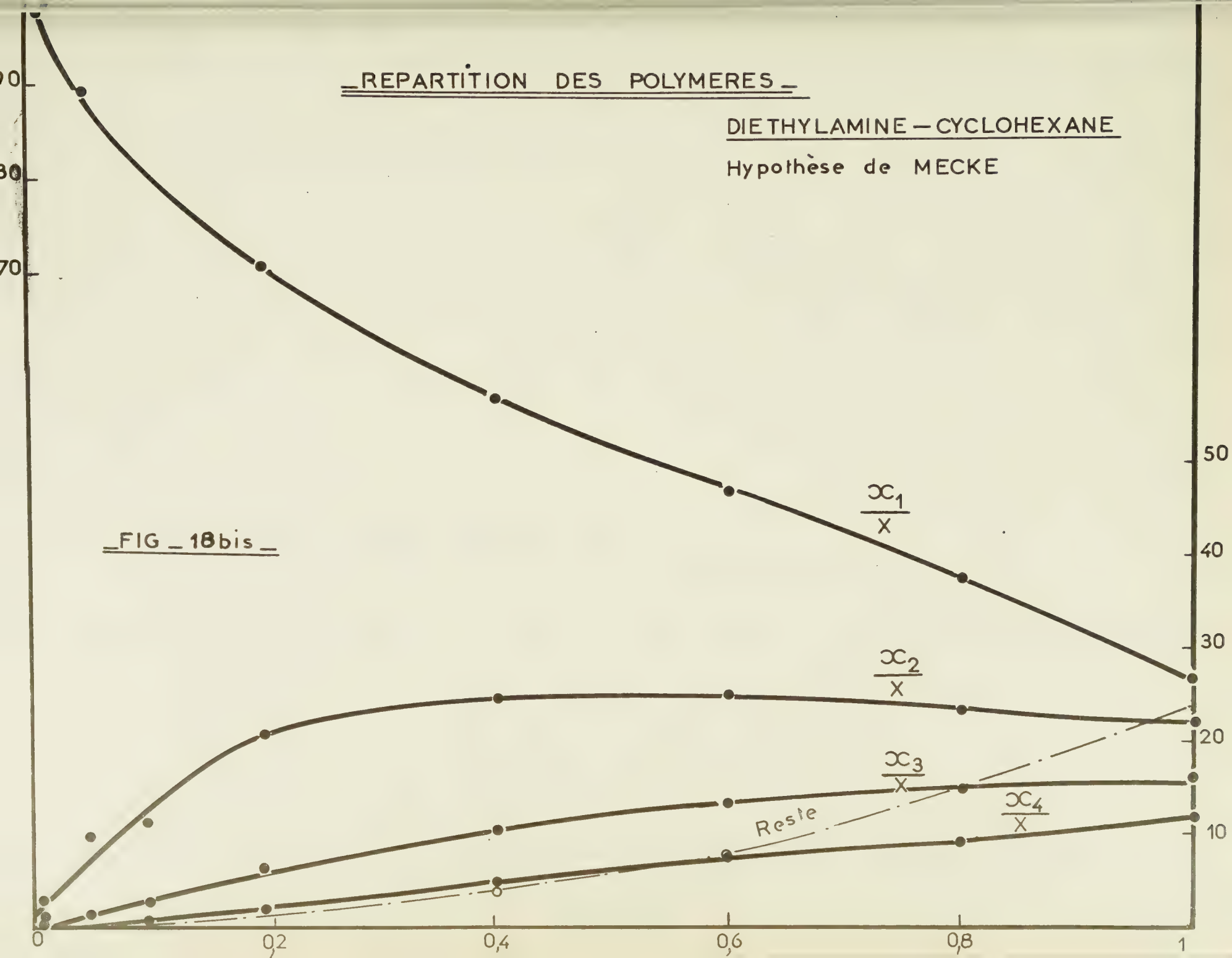

REPARTITION DES POLYMERES PIPERIDINE - CYCLOHEXANE
Hypothèse de MECKE
Hypothèse monomère – dimère
$\frac{x_1}{x_{oo} - x_2}$
$\frac{x_1}{x}$
$\frac{x_2}{x}$
$\frac{x_2}{x_{oo} - x_2}$
$\frac{x_3}{x}$
$\frac{x_4}{x}$
Reste
50
20%
10%
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1

FIG 18


REPARTITION DES POLYMERES
DIETHYLAMINE – CYCLOHEXANE
Hypothèse de MECKE
FIG – 18bis –
$\frac{x_1}{X}$
$\frac{x_2}{X}$
$\frac{x_3}{X}$
$\frac{x_4}{X}$
Reste
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
10
20
30
40
50

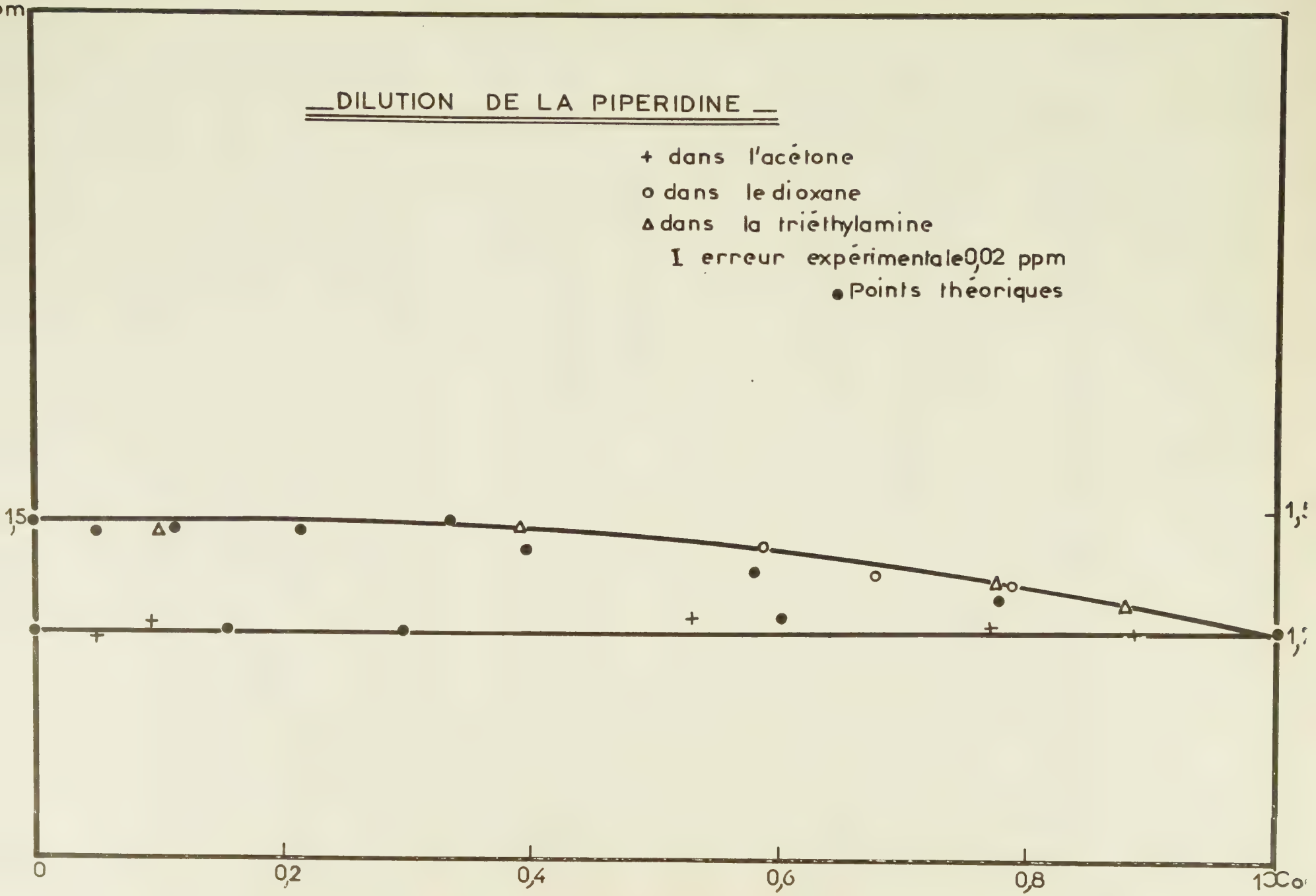

DILUTION DE LA PIPERIDINE
+ dans l'acétone
o dans le dioxane
Δ dans la triéthylamine
I erreur expérimentale 0,02 ppm
● Points théoriques
1,5
0
0,2
0,4
0,6
0,8

FIG. 19

## C/ Cas des mélanges amine-tétrachlorure de carbone et amine-chloroforme

Dans les études précédentes, nous avons émis l'hypothèse que le proton en bout de chaîne résonait à la même fréquence que le proton monomère. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris l'étude des mélange amine-chloroforme et amine-tétrachlorure de carbone. Il est probable que si l'effet de solvant du chloroforme, à l'exclusion de la complexation, n'est pas négligeable, celui du tétrachlorure de carbone lui est comparable. Si la résonance du proton terminal d'une chaîne est différente de celle du monomère, il doit en être de même dans l'association monomère-chloroforme.

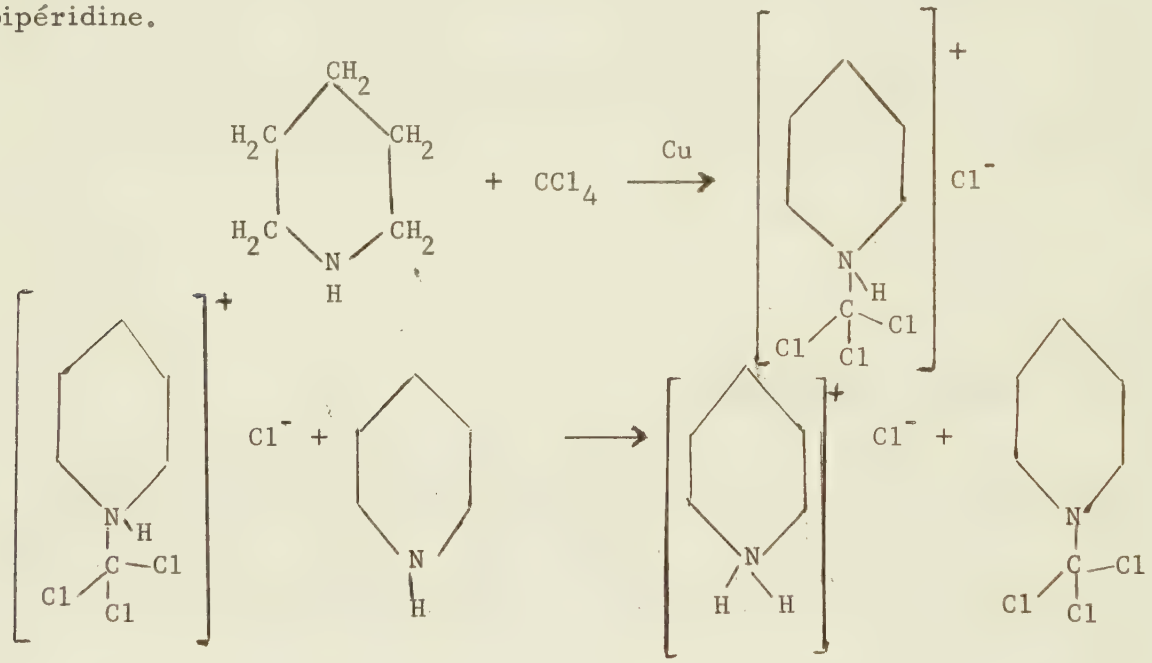
### 1°/ Réaction chimique :

Mais les amines que nous avons étudiées, en solution, conduisent dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme au bout d'un certain temps à un précipité; donc l'interprétation des mesures effectuées même dans les conditions où la précipitation n'apparaît pas, doit tenir compte d'un début de réaction éventuel dont il est malheureusement impossible de mesurer l'avancement.

Nous avons étudié plus particulièrement le mélange T E A-$CCl_4$ qui forme un précipité assez abondant. Nous remarquons que la précipitation est importante et rapide lorsqu'il y a un excès de tétrachlorure et lorsque la solution est exposée à la lumière; le précipité, observé au microscope, est constitué d'aiguilles blanches, fines, qui, à la lumière, jaunissent jusqu'à devenir brunes. Chauffé, il commence à se désorganiser vers 170°C et fond à 241° (nous avons examiné le précipité brut, uniquement filtré, donc impur). Nous avons effectué un dosage du chlore par la méthode de Mohr qui nous a conduit à conclure à la présence d'un atome de chlore pour une molécule de T E A (le pourcentage de Cl trouvé est de 24,5). Ces deux résultats nous permettent d'identifier ce précipité à du chlorure de triéthylammonium $(C_2H_5)_3NH\ Cl$ dont le point de fusion est 254° et qui contient 25,8 % de Cl.

Plusieurs auteurs (51) à (56) ont étudié ce précipité et semble d'accord sur sa nature de chlorure d'alcoylammonium. Le mécanisme de cette réaction reste cependant à élucider. Certains auteurs (52), en étudiant le mélange pipéridine-tétrachlorure, ont envisagé une catalyse par un métal tel que le cuivre, qui conduit à du chlorure de N trichlorométhyl-pipéridine.

Le tétrachlorure de carbone, en présence d'une mole de pipéridine donne naissance à du chlorure de pipéridine et à de la N trichlorométhyl-pipéridine.



Stevenson et ses collaborateurs (56) démontrent que la réaction est spécifiquement photochimique : ils éclairent la solution à travers une grille et ne trouvent des cristaux que dans les parties éclairées. Le schéma réactionnel serait le suivant (dans le cas de $(C_3H_7)_3N$).

$$(C_3H_7)_3N + X\,CCl_3 \xrightarrow{h\nu} (C\,H\,)\,N^+\,X^- + \bullet CCl_3$$

$$(CH_3CH_2\text{-}CH_2)_2\text{-}N\,X + CCl_3 \longrightarrow (CH_3CH_2CH_2)_2\text{-}N\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + HCCl_3 + H$$

$$CH_3CH_2CH_2$$

Ils obtiennent en effet une quantité de chloroforme comparable à celle de chlorure.

Quant au précipité formé avec une amine et le chloroforme, il n'est pas encore bien identifié.

Williams (54) suppose que le mélange $(CH_3)_3N + HCCl_3$ conduit au chlorure de dichlorométhylammonium dû à la réaction du chlorobromométhane (impureté du chloroforme) sur l'amine.

Nous remarquons que, pour une même amine, la précipitation est plus lente avec le chloroforme qu'avec le tétrachlorure de carbone. Nous avons pris le point de fusion du précipité obtenu dans le système T E A - $HCCl_3$ : K = 216°, ce qui peut indiquer que nous avons un précipité différent de celui obtenu avec $CCl_4$.

Il est souhaitable que l'étude complète de ces réactions soit entreprise. Cependant, le travail préliminaire que nous avons effectué nous incite à la prudence dans l'interprétation des spectres de résonance.

2°/ Courbes RMN des mélanges : pipéridine-tétrachlorure de carbone et pipéridine-chloroforme

Nous avons mesuré le déplacement chimique du proton $\rangle$NH de la pipéridine et celui du proton du chloroforme.

Le déplacement chimique du proton du chloroforme infiniment dilué dans l'amine par rapport au déplacement chimique du proton du chloroforme pur est de -1,56 p.p.m. Cette valeur est très grande par rapport à celle obtenue dans le cas de la complexation du chloroforme avec des solvants oxygénés et azotés (amines tertiaires).

Les limites pour $x_{oa} \to o$ du déplacement chimique du proton NH de la pipéridine sont inférieures à celles observées dans le mélange pipéridine-cyclohexane

| | $-\delta_0$ |
|---|---|
| Pipéridine-cyclohexane | 0,94 |
| Pipéridine-tétrachlorure de carbone | 1,04 |
| Pipéridine-chloroforme | 1,35 |

et les courbes ont une allure différente de celle des courbes de désassociation dans les solvants inertes (Fig. 21 et 22).

Nous remarquons aussi que les groupements $(CH_2)\beta V$ et $(CH_2)\alpha$ semblent résonner à des fréquences plus basses que dans le cyclohexane; ceci implique un effet de solvant non négligeable. Mais l'écart de 0,31 p.p.m entre les déplacements chimiques de l'amine infiniment diluée dans le chloroforme et infiniment diluée dans le tétrachlorure de carbone est trop grand pour être dû uniquement à un effet de solvant. L'hypothèse du proton en bout de chaîne résonant à la même fréquence que le monomère est-elle fausse ?

Pour exploiter les courbes expérimentales, nous avons étudié le cas d'une autoassociation (monomère-dimère) de l'amine et d'une complexation simultanée du chloroforme sur cette amine monomère en supposant que ce dernier perturbe le proton terminal de l'amine $(\delta_{A_2})$.

Les relations aux limites sont

$$x_{oamine} \longrightarrow 0 \quad \delta_{amine} \longrightarrow \delta_0 = \frac{K'_B}{1 + K'_B}\delta_{A_2} \qquad [23]$$

$$\delta'_{HCCl_3} \longrightarrow \delta'_0 = 0$$

$$\left(\frac{d\delta}{dx_{oa}}\right)_0 = \frac{K_A}{(1+K'_B)^2}\delta_{A_1} - \frac{K'_B}{(1+K'B)^3}(1+K'_B+2K_A)\delta_{A_2} \qquad [24]$$

$$\left(\frac{d\delta'}{dx_{oa}}\right)_0 = \frac{K'_B}{1+K'_B}\delta'_B \qquad [25]$$

$$x_{oa} = 1 \qquad \delta_{amine} = \delta_1 = \frac{4K_A + 1 - \sqrt{4K_A + 1}}{2(4K_A + 1)} \delta_{A_1} \qquad [26]$$

$$\delta'_{HCCl_3} = \delta'_1 = \frac{2K'_B}{1 + 2K'_B + \sqrt{4K_A + 1}} \delta'_B \qquad [27]$$

Nous remarquons que la pente $(\frac{d\delta}{d x_{oa}})_0$ est nulle aussi pouvons nous combiner les trois relations [23] [24] [25] qui conduisent alors à :

$$K_A \delta_{A_1} - \delta_0 (1 + K'_B + 1 K_A) = 0$$

Si $K_A$ et $\delta_{A_1}$ sont les valeurs trouvées dans le cas de l'autoassociation monomère-dimère, on obtient :

$$K'_B = 3,09$$

La relation [25] fournit $\delta'_B = -2,29$.

Si le déplacement du proton de NH de l'amine infiniment diluée dans le chloroforme, par rapport au monomère dans le tétrachlorure de carbone, est imputable à la complexation avec le chloroforme, la constante de cette complexation $K'_B = 3,09$ permet de calculer la perturbation du proton de l'amine par le chloroforme; on trouve $\delta_{A_2} = -0,54$

D'autre part, nous avons essayé d'exploiter la courbe du déplacement du chloroforme aux faibles fractions molaires en chloroforme selon la méthode utilisée dans la première partie de ce travail, en supposant que la perturbation du chloroforme par l'amine était identique à celle du chloroforme par l'amine monomère.

Nous avons alors obtenu : $\delta'_B = -1,81$.

Puisque la relation [27] permet d'écrire

$$K'_B = \frac{\delta'_1}{2(\delta'_B - \delta'_1)} \left[1 + \sqrt{4K_A + 1}\right]$$

où $|\delta'_B|$ doit être supérieur à $|\delta'_1|$ ce qui est effectivement réalisé.

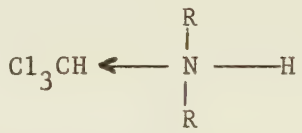
($\delta'_B = -1,81$ $\delta'_1 = -1,56$)

Si on remplace $K_A$ par 0,66, nous obtenons $K'_B = 9,07$, valeur acceptable mais probablement surestimée. Cette valeur de constante a été calculée par spectroscopie UV à -17°5 (30).

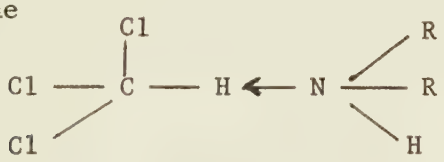
Dans ce cas, la perturbation du proton de l'amine par le chloroforme est $\delta_{A2} = -0,45$.

Nous constatons que les deux approches de calcul conduisent à des valeurs très différentes de la constante de complexation mais que la perturbation éventuelle du proton de l'amine par le chloroforme varie très peu.

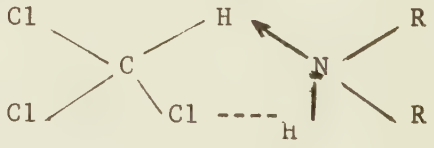
Cette perturbation, si elle existe, peut être attribuée soit à une perturbation de la liaison NH par la fixation d'un CH sur l'azote.



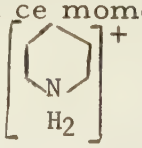
soit à la perturbation du proton lié à l'azote par la proximité d'une hélogène



ou



Nous pouvons penser aussi que pour les faibles fractions molaires en amine, la solution est modifiée par une réaction avant même l'apparition du précipité. A ce moment nous sommes sans doute en présence de pipéridine et d'ion



Il y a alors échange entre le proton de la pipéridine et celui de l'ion et nous observons une raie à une fréquence plus basse qu'à dilution infinie dans le cyclohexane.

Si cette étude ne permet par d'affirmer que le proton terminal d'un complexe ou d'une chaîne est perturbée par la complexation ou l'autoassociation, elle attire du moins l'attention sur cette possibilité qui est généralement ignorée dans l'étude des interactions moléculaires.

° ° °

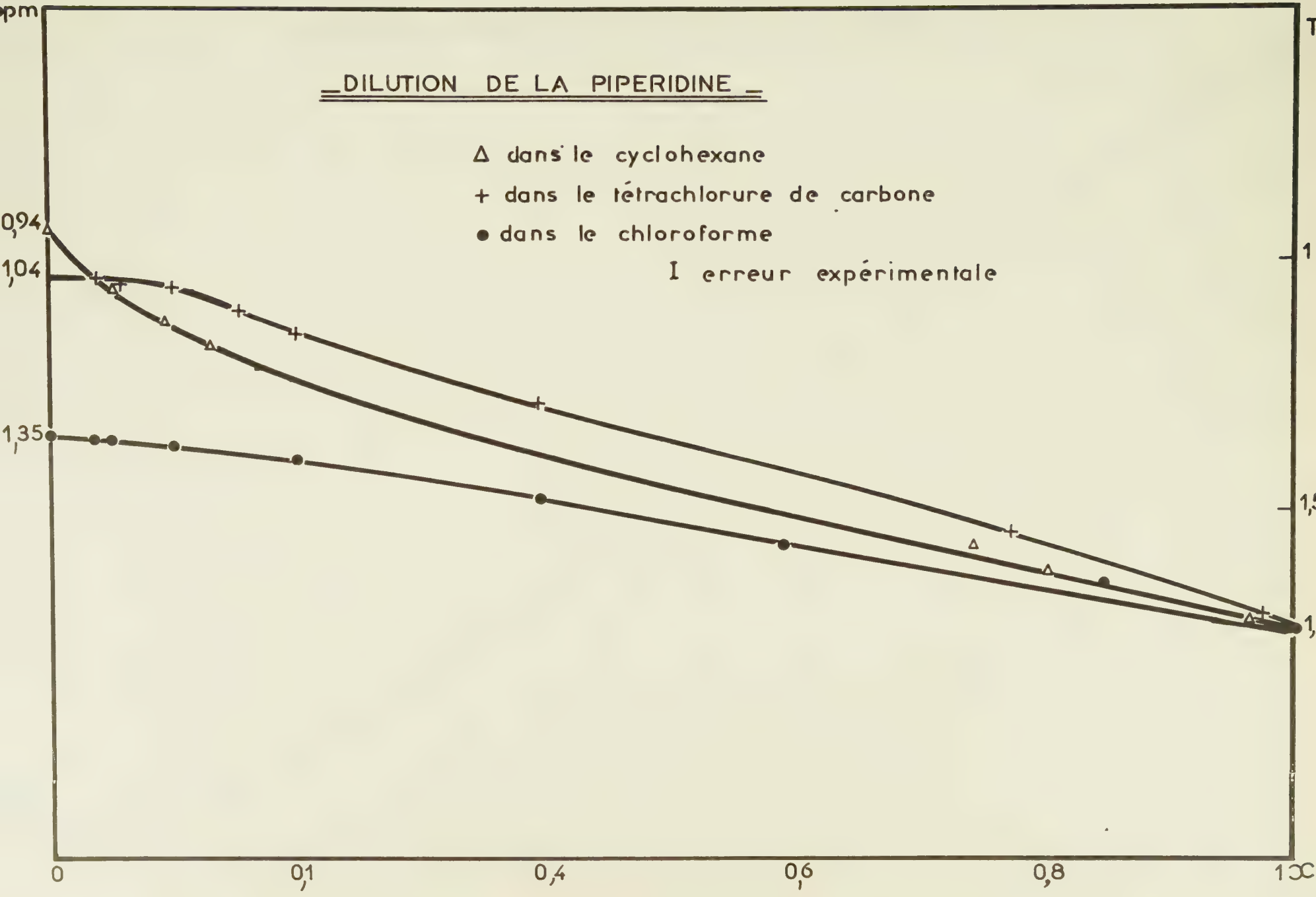

ppm
T
DILUTION DE LA PIPERIDINE
Δ dans le cyclohexane
+ dans le tétrachlorure de carbone
• dans le chloroforme
I erreur expérimentale
0,94
1,04
1,35
1
1,5
1,
0
0,1
0,4
0,6
0,8
1,0

FIG. 20

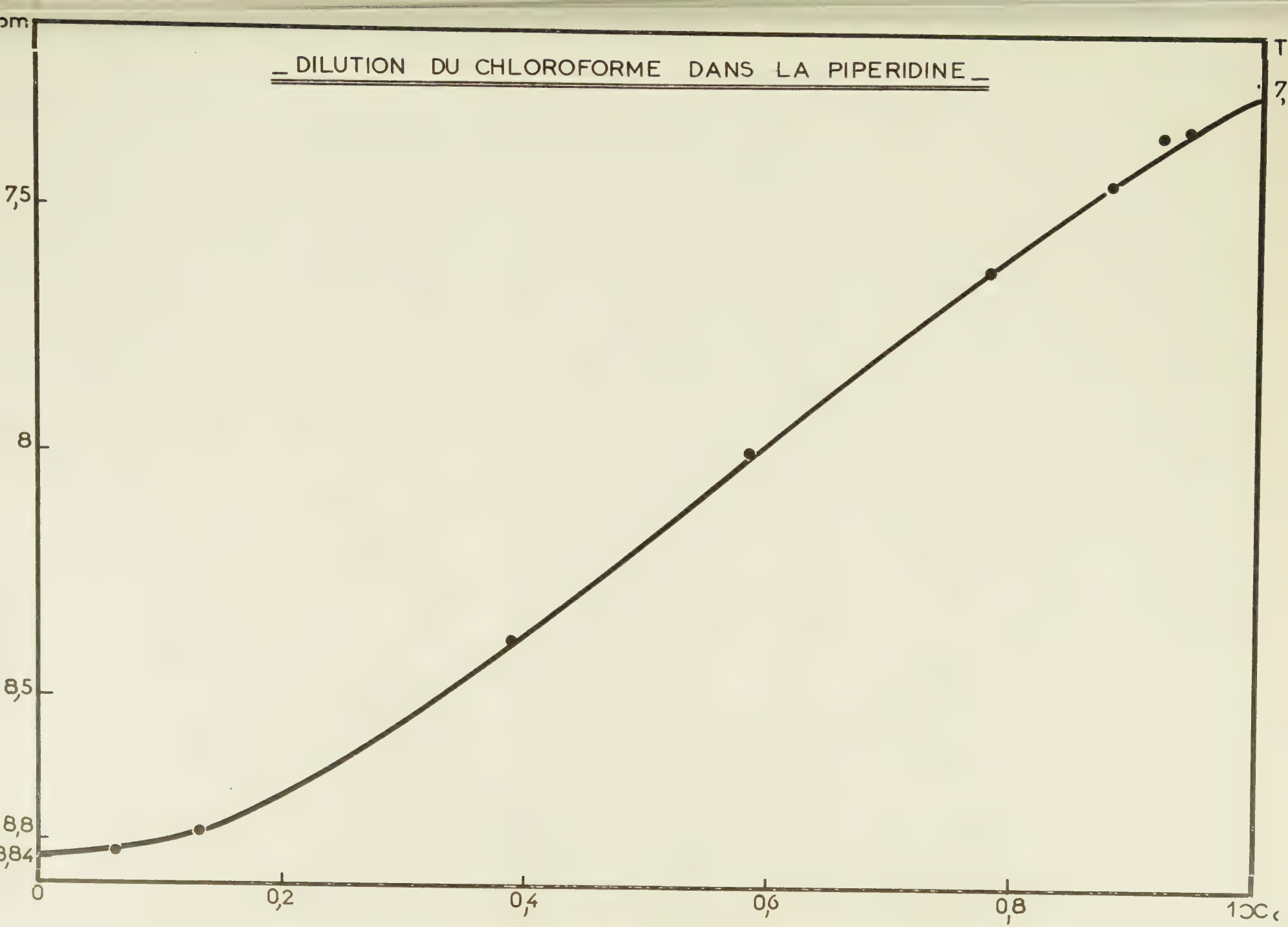

DILUTION DU CHLOROFORME DANS LA PIPERIDINE
7,5
8
8,5
8,8
0
0,2
0,4
0,6
0,8

FIG 21

# V
# CONCLUSION

Ce travail montre que l'étude des interactions faibles par RMN nécessite l'emploi d'une référence externe et la mesure précise des susceptibilités magnétiques.

Dans une première partie, nous avons établi, à l'aide de manipulations en référence externe essentiellement, que le chloroforme n'est pas autoassocié par liaison hydrogène, en accord avec les résultats infra - rouge mais qu'il existe des interactions plus faibles de type dipolaire et de type forces de dispersion. De plus, nous avons pu interprêter les courbes du déplacement chimique du proton du chloroforme en solution dans des solvants "basiques" dans l'hypothèse d'une complexation; nous avons donné un ordre de grandeur de la constante $K_B$ et de la perturbation $\delta_B$ et avons montré qu'il est indispensable d'employer une référence externe pour faire une étude quantitative précise.

Dans la deuxième partie, l'autoassociation et la complexation des amines secondaires ont été mises en évidence. Les constantes d'association sont plus faibles que celles des alcools mais par contre les valeurs des perturbations sont du même ordre de grandeur. Nous avons aussi envisagé l'hypothèse de la perturbation du proton libre de l'amine par le chloroforme fixé sur l'azote et avons obtenu par un calcul approché des valeurs possibles de cette perturbation.

# B I B L I O G R A P H I E

(1) J.T. ARNOLD et M.E. PACKARD - J. Chem. Phys. 19 - 1608 (1951).

(2) U. LIDDEL and N.F. RAMSEY - J. Chem. Phys. 19 - 1608 (1951).

(3) H.S. GUTOWSKY, D.W. Mc CALL and C.P. SLICHTER- J.Chem.Phys. 21-279 (1953)

(4) H.M. Mc. CONNELL - J. Chem. Phys. 28 - 430 (1958).

(5) H.S. GUTOWSKY and A. SAÏKA - J. Chem. Phys. 21 - 1688 (1953).

(6) C. LUSSAN - Journal Chimie Physique (1100-1118) (1963).

(7) Melle M. MARTIN - Thèse Paris (1961).

(8) B. LEMANCEAU, C. LUSSAN et Mme SOUTY - J. Chim. Phys. 148 (1962).

(9) G. MAVEL - Thèse Paris (1961).

(10) W. SAUNDERS et J.B. HYNE - J. Chem. Phys. 29 - 1319 (1958).

(11) J.C. DAVIS, K.S. PITZER et CNR RAO. - J. Phys. Chem. 64-1744 (1960).

(12) J.C. DAVIS Jr. - U.S. at Energy Comm. U.C.R.L. - 3-76-8 909 (1959).

(13) W. DRINKARD et D. KIVELSON - J. Phys. Chem. 62 - 1494 (1958).

(14) A. NIKURADSE and R.ULBRICH - Z. Naturforschung 1953 - 81 - 413.

(15) A. NIKURADSE and R. ULBRICH - Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 1954 - 2 - 9.

(16) E.D. BECKER - Spectrochim. Acta 15-743 (1959).

(17) L.W. REEWES and W.G. SCHNEIDER - Can.J. Chem. 35 - 251 (1957).

(18) G. KORINECK and W.G. SCHNEIDER - Can.J. Chem. 35 - 1157 (1957).

(19) C.M. HUGGINS and D.R. CARPENTER - J. Phys. Chem. 63 - 238 (1959).

(20) C.F. JUMPER, M.T. EMERSON, B.B. HOWARD - J. Chem. Phys. 35 - 1911 (1961)

(21) B.B. HOWARD, C.F. JUMPER and M.T. EMERSON - J. of Mol. Spectr. 10-117-130.

(22) R. MECKE - Discussion Faraday Soc. 9 - 161 - (1950).

(23) M.T. FOREL, J.P. LEICKMAN et M.L. JOSIEN - J. Chim. Phys. 1960-1103.

(24) J. DEVAURE - Thèse 3e cycle - Bordeaux (1963).

(25) U. LIDDEL and E.D. BECKER - J. Chem. Phys. 2 - 173 (1956)

(26) R.E. GLICK, D.D. KATES and S. EHRENSON - J. Chem. Phys. 31-567 (1959).

(27) B.B. HOWARD, B. LINDER and M.R. EMERSON - J. Chem. Phys. 36-485 (1962).

(28) W.C. DICKINSON - Phys. Rev. 81-717 (1951).

(29) A.N. BOTHNER BY and R.E. GLICK - J. Chem. Phys. 26-1647 (1957).

(30) K. FREI and H.J. BERNSTEIN - J. Chem. Phys. 37-1891 (1962).

(31) C. LUSSAN - J. Chim. Phys. (à paraître).

(32) C. LAPEYRE - Diplôme d'Etudes Supérieures, Bordeaux 1963.

(33) E.D. BECKER - J. Phys. Chem. 63-1379 (1959).

(34) C.M. HUGGINS, C.C. PIMENTEL and J.N. SHOOLERY - J. Chem. Phys.23-1244 1955.

(35) C. LUSSAN, B. LEMANCEAU, Mme N. SOUTY - C.R. p. 1980, t.254 (1962).

(36) N. LUMBROSO, T.K. WU and B.P. DAILEY - J. Phys. Chem. 67-2469-73(1963).

(37) J.H. HILDEBRAND and R.L. SCOTT - The solubility of monelectrolytes 1950, p. 178.

(38) E.R. KEARUS - J. Phys. Chem. 65-314 (1961).

(39) E. CONSTANT et L. RACZY - C.R. Acad. Sciences Paris 253-2493 (1961).

(40) R.C. LORD, B. NOLIN and H.D. STIDHAM - J.A.C.S. 77-1365 (1955).

(41) M. JOSIEN, J. LEICKMAN and N. FUSON - Bull. Soc. Chim. France,p.188 (1958).

(42) G.M. BARROW and E.A. YERGER - J.A.C.S. 76-5247 (1954).

(43) J. CRESWELL, A.L. ALLRED - J. Phys. Chem. 66-1469 (1962).

(44) H. DESALOS - Diplôme d'Etudes Supérieures, Rabat (1963).

(45) M.L. Mac. GLASHAN et R.P. RASTOGI - Trans. Faraday Soc. 1958-54-496.

(46) H. WEITKAMP, F. KORTE - Chem. Ber. 95-2896 (1962).

(47) J. FEENEY and L.H. SUTCLIFFE - Proceedings of Chem. Soc.p.118(March 1961).

(48) Mme Claude GIESSNER PRETTRE - Thèse Paris (1963).

(49) JAMES A. HAPPE - J. Phys. Chem. 65-72 (1961).

(50) J. LAURANSAN (communication privée).

(51) R.F. COLLINS - Chem. and Ind. (London) 704 (1957).

(52) N.H. CROMWELL, P.M. FOSTER and M.M. WHEELER - Chem. and Ind. 220 (1959).

(53) G.J. BEICHL, J.E. COLWELL and J.G. MILLER - Chem. and Ind. 203 (1960).

(54) H. WILLIAMS - Chem. and Ind. 1354 (1960).

(55) R.W. FOSTER - Chem. and Ind. 1354 (1960).

(56) D.P. STEVENSON and G.M. COPPINGER - J.A.C.S. 149 (1962).

D E U X I E M E  T H E S E

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE

# ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DES HAUTS POLYMERES ORGANIQUES

Vu et approuvé
Bordeaux, le 20 mai 1964
Le Doyen

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le 22 mai 1964
Le Recteur

J. BABIN